
SIGILLUM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS

JOURNAL
DE PHYSIQUE
THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER,

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLUARD, ANDRÉ, ANGOT, BAILLAUD, H. BECQUEREL, BENOIT, BERTHELOT, BERTRAND, BICHAT, BLONDLOT, BOURBOUZE, BOUTAN, BRANLY, BRILLOUIN, BRISSE, CAILLETET, CASPARI, CHAUTARD, CROVA, DAGUENET, DAMIEN, DECHARME, DEPREZ, DUFET, DUHEM, DUTER, ÉLIE, FERNET, FOUSSEREAU, GARIEL, GERNEZ, GOUY, GRÉHANT, GUÉBHARD, GRIPON, JOUBERT, KROUCHKOLL, LEDUC, LEMOINE, LESPIAULT, LIPPMANN, J. MACÉ DE LÉPINAY, MALLARD, MAREY, MARIÉ-DAVY, MAURAT, MERCADIER, MOUTIER, NEYRENEUF, PELLAT, RAYET, RESAL, RIVIÈRE, DE ROMILLY, SARRAU, SEBERT, VIOLLE, WOLF.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VII. — JANVIER 1888.

PARIS,
AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,
40, RUE D'ULM, 40.

Le *Journal de Physique théorique et appliquée* paraît chaque mois et forme par an un volume grand in-8 de 36 feuilles, avec figures dans le texte. Les seize premiers volumes, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887 se vendent séparément .... 15 fr.

Les abonnements sont annuels et partent de janvier.

Prix pour un an (12 numéros) :

Paris et pays faisant partie de l'Union postale	15 fr.
Autres pays	17

On s'abonne dans tous les bureaux de poste, au nom de M. Ch. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

Tout ce qui concerne la rédaction doit être adressé à M. Bouty, rue du Val-de-Grâce, 9.

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé à M. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

JOURNAL
DE PHYSIQUE
THÉORIQUE ET APPLIQUÉE.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
13792 Quai des Grands-Augustins, 55.

JOURNAL
DE PHYSIQUE
THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME SEPTIÈME. — ANNÉE 1888.

PARIS,
AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,
40, RUE D'ULM, 40.

1888

JOURNAL
DE PHYSIQUE
THÉORIQUE ET APPLIQUÉE.

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DES DISSOLUTIONS;

PAR M. P. DUHEM.

1. *Énoncé d'une loi approchée.* — Supposons qu'un liquide que nous désignerons par l'indice o ait, à la température T, dissous un certain nombre de corps que nous désignerons par les indices 1, 2, ..., n. Soit m_0 le poids du dissolvant que renferme le mélange; soient m_1, m_2, ..., m_n les poids des corps dissous. A la température T, sous une pression déterminée p, le potentiel thermodynamique(¹) sous pression constante du mélange est une fonction homogène et du premier degré de m_0, m_1, m_2, ..., m_n. Si donc on désigne par Φ ce potentiel, et si l'on pose

$$(1)\quad F_0 = \frac{\partial \Phi}{\partial m_0}, \quad F_1 = \frac{\partial \Phi}{\partial m_1}, \quad F_2 = \frac{\partial \Phi}{\partial m_2}, \quad \ldots, \quad F_n = \frac{\partial \Phi}{\partial m_n},$$

on aura

$$(2)\qquad \Phi = m_0 F_0 + m_1 F_1 + m_2 F_2 + \ldots + m_n F_n.$$

Les fonctions F_0, F_1, F_2, ..., F_n sont elles-mêmes des fonctions homogènes et du degré zéro de m_0, m_1, m_2, ..., m_n, en sorte

(¹) Pour la démonstration des propositions énoncées ici, voir *le Potentiel thermodynamique et ses applications*, p. 141. Paris, Hermann, 1886.

que l'on a

$$(3)\quad \begin{cases} m_0 \dfrac{\partial F_0}{\partial m_0} + m_1 \dfrac{\partial F_0}{\partial m_1} + m_2 \dfrac{\partial F_0}{\partial m_2} + \ldots + m_n \dfrac{\partial F_0}{\partial m_n} = 0, \\ m_0 \dfrac{\partial F_1}{\partial m_0} + m_1 \dfrac{\partial F_1}{\partial m_1} + m_2 \dfrac{\partial F_1}{\partial m_2} + \ldots + m_n \dfrac{\partial F_1}{\partial m_n} = 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ m_0 \dfrac{\partial F_n}{\partial m_0} + m_1 \dfrac{\partial F_n}{\partial m_1} + m_2 \dfrac{\partial F_n}{\partial m_2} + \ldots + m_n \dfrac{\partial F_n}{\partial m_n} = 0, \end{cases}$$

ce qui, en vertu de la définition des fonctions F_0, F_1, $F_2, \ldots, F_n$, peut encore s'écrire

$$(4)\quad \begin{cases} m_0 \dfrac{\partial F_0}{\partial m_0} + m_1 \dfrac{\partial F_1}{\partial m_0} + m_2 \dfrac{\partial F_2}{\partial m_0} + \ldots + m_n \dfrac{\partial F_n}{\partial m_0} = 0, \\ m_0 \dfrac{\partial F_0}{\partial m_1} + m_1 \dfrac{\partial F_1}{\partial m_1} + m_2 \dfrac{\partial F_2}{\partial m_1} + \ldots + m_n \dfrac{\partial F_n}{\partial m_1} = 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots, \\ m_0 \dfrac{\partial F_0}{\partial m_n} + m_1 \dfrac{\partial F_1}{\partial m_n} + m_2 \dfrac{\partial F_2}{\partial m_n} + \ldots + m_n \dfrac{\partial F_n}{\partial m_n} = 0. \end{cases}$$

A ces égalités il faut joindre les inégalités

$$(5)\quad \frac{\partial F_0}{\partial m_0} > 0, \quad \frac{\partial F_1}{\partial m_1} > 0, \quad \frac{\partial F_2}{\partial m_2} > 0, \quad \ldots, \quad \frac{\partial F_n}{\partial m_n} > 0,$$

pour obtenir les lois auxquelles tout mélange fluide homogène est nécessairement soumis.

A ces lois, nous avions proposé d'adjoindre, comme conséquence de l'expérience, la loi exprimée par les égalités suivantes

$$(6)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial F_0}{\partial m_1} = \dfrac{\partial F_0}{\partial m_2} = \ldots = \dfrac{\partial F_0}{\partial m_n}, \\ \dfrac{\partial F_1}{\partial m_0} = \dfrac{\partial F_1}{\partial m_2} = \ldots = \dfrac{\partial F_1}{\partial m_n}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots, \\ \dfrac{\partial F_n}{\partial m_0} = \dfrac{\partial F_n}{\partial m_1} = \ldots = \dfrac{\partial F_n}{\partial m_{n-1}}. \end{cases}$$

équations qui, à cause de la définition des fonctions F_0, F_1,

$F_2, \ldots, F_n$, peuvent encore s'écrire

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial F_1}{\partial m_0} = \dfrac{\partial F_2}{\partial m_0} = \ldots = \dfrac{\partial F_n}{\partial m_0}, \\ \dfrac{\partial F_0}{\partial m_1} = \dfrac{\partial F_2}{\partial m_1} = \ldots = \dfrac{\partial F_n}{\partial m_1}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{\partial F_0}{\partial m_n} = \dfrac{\partial F_1}{\partial m_n} = \ldots = \dfrac{\partial F_{n-1}}{\partial m_n}. \end{array}\right.$$

Nous nous étions à plusieurs reprises servi de cette loi.

Depuis, nous avons reconnu que la loi ainsi énoncée conduisait à des conséquences inacceptables; que l'expérience dont nous l'avions déduite, convenablement interprétée, conduisait à une loi différente, qui non seulement pouvait remplacer la première dans la plupart des cas où nous en avions fait usage, mais encore conduisait dans plusieurs autres cas à des conséquences nouvelles et importantes, pleinement d'accord avec l'expérience. La loi à laquelle nous avons été ainsi amené ne diffère guère que par la forme d'une loi que M. J.-H. van t'Hoff a récemment mise en lumière dans deux beaux Mémoires ([1]) sous le nom de *loi d'Avogadro pour les solutions diluées*. Nous serions heureux que nos recherches pussent contribuer à confirmer et à compléter les découvertes de ce physicien, qui a déjà fourni à l'étude de la Mécanique chimique tant d'idées nouvelles.

C'est l'étude de la loi dont il s'agit qui fera le principal objet du présent Mémoire.

Soient $\varpi_1, \varpi_2, \varpi_3, \ldots, \varpi_n$ les poids moléculaires des corps 1, 2, 3, ..., n. Nous dirons que *les corps* 1, 2, 3, ..., n *appartiennent à une même série par rapport au dissolvant* 0, *si, quels que soient $m_0, m_1, m_2, \ldots, m_n$, on a, exactement ou approximativement,*

$$(8)\qquad \varpi_1 \frac{\partial F_0}{\partial m_1} = \varpi_2 \frac{\partial F_0}{\partial m_2} = \ldots = \varpi_n \frac{\partial F_0}{\partial m_n},$$

([1]) J.-H. Van t'Hoff, *Lois de l'équilibre chimique dans l'état gazeux ou dissous*. Mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Suède, le 14 octobre 1885 (*Köngl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*. Bandet 21, n° 17; 1886). *Die Rolle des osmotischen Drückes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen* (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. I, 9; 1887).

ce qui peut encore s'écrire, à cause de la définition des fonctions $F_0, F_1, F_2, \ldots, F_n$,

$$(9) \qquad \varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial m_0} = \varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial m_0} = \ldots = \varpi_n \frac{\partial F_n}{\partial m_0}.$$

Cette définition posée, la loi qui va nous occuper peut s'énoncer ainsi :

Tous les corps qui peuvent se dissoudre dans un même dissolvant sont susceptibles de se ranger en un petit nombre de séries.

Qu'expriment les égalités (8), que vérifient les corps d'une même série?

Supposons que, laissant constant le poids m_0 du dissolvant, nous fassions varier les poids $m_1, m_2, \ldots, m_n$ des corps dissous, mais de telle sorte que l'expression

$$\frac{m_1}{\varpi_1} + \frac{m_2}{\varpi_2} + \ldots + \frac{m_n}{\varpi_n}$$

demeure constante. Quelle sera la variation subie par F_0? Cette variation sera évidemment

$$\frac{\partial F_0}{\partial m_1} dm_1 + \frac{\partial F_0}{\partial m_2} dm_2 + \ldots + \frac{\partial F_0}{\partial m_n} dm_n,$$

ou bien, en désignant par λ la valeur commune des quantités

$$\varpi_1 \frac{\partial F_0}{\partial m_1}, \quad \varpi_2 \frac{\partial F_0}{\partial m_2}, \quad \ldots, \quad \varpi_n \frac{\partial F_0}{\partial m_n},$$

$$\lambda \left(\frac{1}{\varpi_1} dm_1 + \frac{1}{\varpi_2} dm_2 + \ldots + \frac{1}{\varpi_n} dm_n \right),$$

quantité qui est égale à zéro, puisque

$$\frac{m_1}{\varpi_1} + \frac{m_2}{\varpi_2} + \ldots + \frac{m_n}{\varpi_n} = \text{const.}$$

Si, pour énoncer la proposition qui découle de là, nous donnons à F_p le nom de *fonction potentielle thermodynamique* du corps p à l'intérieur de la dissolution, nous pourrons dire que :

La fonction potentielle du dissolvant ne subit aucune varia-

tion lorsqu'on remplace un certain poids d'un corps dissous par un poids équivalent d'un autre corps de la même série.

En particulier : *Si, avec un même dissolvant, on forme n dissolutions contenant chacune un des corps* 1, 2, ..., *n, qui forment une même série par rapport à ce dissolvant, la fonction potentielle du dissolvant aura dans toutes ces dissolutions la même valeur si les concentrations de ces dissolutions sont entre elles comme les poids moléculaires des corps dissous.*

2. *Application de la loi précédente à la pression osmotique.* — Nous avons démontré, dans un travail précédent (1), la proposition suivante :

La pression osmotique, évaluée en colonne du dissolvant à la température de l'expérience, mesure la différence qui existe, à cette température, entre la fonction potentielle du dissolvant pur et la fonction potentielle du dissolvant au sein de la dissolution, toutes deux étant prises sous la pression que supporte la dissolution.

L'application des remarques précédentes à la loi que nous venons d'énoncer est des plus simples; elle conduit immédiatement à la conséquence suivante :

Si, avec un même dissolvant, on forme n dissolutions contenant chacune un des n corps d'une même série, et ayant chacune une concentration proportionnelle au poids moléculaire du corps dissous, toutes ces dissolutions auront la même pression osmotique, ou, en d'autres termes, seront isotoniques.

C'est sous une forme très voisine de celle-là que la loi qui nous occupe se trouve énoncée par M. Van t'Hoff.

3. *Application de la loi précédente à la congélation des dissolvants.* — Si l'on désigne par Ψ_0 le potentiel thermodyna-

---

(1) P. Duhem, *Sur la pression osmotique* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VI).

mique sous la pression constante p à la température T du dissolvant à l'état solide, le point de congélation de ce corps au sein d'une dissolution est celui où l'égalité

$$F_0 = \Psi_0$$

se trouve vérifiée. C'est de cette égalité que, dans un autre travail, nous avons déduit les lois principales de la congélation des dissolvants. Cette égalité, appliquée aux dissolutions qui renferment les corps d'une même série, conduit de suite à la loi suivante, loi approchée si les corps considérés ne sont qu'approximativement d'une même série :

Si l'on forme diverses dissolutions contenant pour un même poids d'un même dissolvant des poids moléculaires égaux de corps d'une même série, toutes ces dissolutions auront même point de congélation.

Cette loi est le résumé des innombrables expériences de M. Raoult [1].

Les résultats des expériences de M. Raoult suggèrent en outre quelques remarques intéressantes. Voici la première :

Supposons que deux corps A et B appartiennent à la même série par rapport à un certain dissolvant C. Soient ϖ_A, ϖ_B, ϖ_C les poids moléculaires des trois corps A, B, C; soient m_A, m_B, m_C les poids de ces trois corps que renferme la dissolution. Posons

$$\sigma = \frac{\frac{m_A}{\varpi_A} + \frac{m_B}{\varpi_B}}{\frac{m_C}{\varpi_C}}.$$

---

[1] RAOULT, *Sur le point de congélation des liqueurs alcooliques* (*Comptes rendus*, t. XC, p. 865; 1880). — *Loi de congélation des dissolutions aqueuses des matières organiques* (*ibid.*, t. XCIV, p. 1517; 1882). — *Loi de congélation des solutions benzéniques des substances neutres* (*ibid.*, t. XCV, p. 187; 1882). — *Loi générale de congélation des dissolvants* (*ibid.*, t. XCV, p. 1031; 1882). — *Sur le point de congélation des dissolutions acides* (*ibid.*, t. XCVI, p. 560; 1883). — *Sur le point de congélation des dissolutions alcalines* (*ibid.*, t. XCVII, p. 941; 1883). — *Sur l'abaissement du point de congélation des dissolutions*

Ce que nous avons démontré au n° 1 nous montre que F_C ne dépend pas de m_A, m_B, m_C, mais seulement de σ.

Considérons, en particulier, le cas d'une dissolution qui ne renferme que les deux corps A et C. On a alors

$$\sigma = \frac{\varpi_C}{\varpi_A}\frac{m_A}{m_C}.$$

Désignons dans ce cas F_A, F_C par G_A, G_C. Nous aurons

$$\begin{aligned}\frac{\partial G_A}{\partial m_C} &= \frac{\partial G_C}{\partial m_A}\\ &= \frac{\partial G_C}{\partial \sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial m_A}\\ &= \frac{1}{m_C}\frac{\varpi_C}{\varpi_A}\frac{\partial G_C}{\partial \sigma}.\end{aligned}$$

Soit Ψ_A le potentiel thermodynamique sous pression constante du corps A à l'état de pureté. Nous aurons

$$G_A - \Psi_A = \frac{\varpi_C}{\varpi_A}\int_0^{m_C}\frac{1}{m_C}\frac{\partial G_C}{\partial \sigma}dm_C = -\frac{\varpi_C}{\varpi_A}\int_0^{\sigma}\frac{1}{\sigma}\frac{\partial G_C}{\partial \sigma}d\sigma.$$

Considérons maintenant le cas d'une dissolution qui ne renferme que les deux corps B et C. Désignons, dans ce cas, F_C par H_C. Soit Ψ_B le potentiel thermodynamique sous pression constante du corps B à l'état de pureté. Nous aurons

$$H_B - \Psi_B = -\frac{\varpi_C}{\varpi_B}\int_0^{\sigma}\frac{1}{\sigma}\frac{\partial H_C}{\partial \sigma}d\sigma.$$

Mais, pour la même valeur de σ, on a

$$\frac{\partial G_C}{\partial \sigma} = \frac{\partial H_C}{\partial \sigma}.$$

On a donc, pour la même valeur de σ,

$$\varpi_A(G_A - \Psi_A) = \varpi_B(H_B - \Psi_B).$$

Si à la température considérée, sous la pression considérée, le

---

des sels alcalins (*ibid.*, t. XCVIII, p. 509; 1884). — *Sur le point de congélation des sels des métaux biatomiques* (*ibid.*, t. XCVIII, p. 1047; 1884). — *Sur le point de congélation des dissolutions salines* (*ibid.*, t. XCIX, p. 324; 1884).

corps A se congèle dans une dissolution renfermant le corps A et le corps C, lorsque

$$\frac{\frac{m_A}{\varpi_A}}{\frac{m_C}{\varpi_C}} = \sigma,$$

on aura, pour ces valeurs des variables,

$$G_A - \Psi_A = 0.$$

On aura donc aussi

$$H_B - \Psi_B = 0,$$

c'est-à-dire que le corps B, renfermant en dissolution le corps C, se congèlera au moment où l'on aura

$$\frac{\frac{m_B}{\varpi_B}}{\frac{m_C}{\varpi_C}} = \sigma.$$

Prenons un exemple dans les recherches de M. Raoult : la benzine, l'acide acétique, l'acide formique, la nitrobenzine et le bibromure d'éthylène appartiennent à la même série par rapport à la plupart des corps qu'on peut leur mélanger. Une molécule de l'un quelconque de ces corps qu'on peut mélanger aux premiers, dissoute dans un nombre déterminé de molécules des premiers corps, produira pour tous un même abaissement du point de congélation. M. Raoult a montré tout récemment (¹) l'accord de cette observation avec les idées émises par M. Van t'Hoff.

Voici maintenant une deuxième remarque à laquelle donnent lieu les observations de M. Raoult.

Trois corps A, B, C peuvent se mélanger ensemble. Je suppose que les corps A et B appartiennent à une même série par rapport au corps C. On a alors

$$\varpi_A \frac{\partial F_C}{\partial m_A} = \varpi_B \frac{\partial F_C}{\partial m_B}.$$

Je suppose en second lieu que les corps A et C appartiennent à

(¹) F.-M. Raoult, *Remarques sur un calcul de M. Van t'Hoff relatif à la tension de vapeur des dissolutions* (*Comptes rendus*, t. CV, p. 856; 1887).

une même série par rapport au corps B. On a

$$\varpi_C \frac{\partial F_B}{\partial m_C} = \varpi_A \frac{\partial F_B}{\partial m_A}.$$

Si l'on observe que

$$\frac{\partial F_C}{\partial m_B} = \frac{\partial F_B}{\partial m_C},$$

les égalités précédentes donnent

$$\varpi_C \frac{\partial F_C}{\partial m_A} = \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_A},$$

ce qui démontre que les corps B et C appartiennent à une même série par rapport au corps A.

Les recherches de M. Raoult nous fournissent une confirmation de cette loi. L'acide formique et l'acide acétique appartiennent à la même série, par rapport à la benzine; la benzine et l'acide formique appartiennent à la même série par rapport à l'acide acétique; donc l'acide acétique et la benzine appartiennent à la même série par rapport à l'acide formique.

4. *Application de la loi précédente à la vaporisation des dissolvants.* — La variation de la tension de vapeur d'un dissolvant dans lequel on dissout plusieurs corps d'une même série donne lieu à des considérations tellement analogues à celles que nous venons de développer sur le point de congélation des dissolvants, qu'il est inutile que nous nous y arrêtions.

5. *Application de la loi précédente aux doubles décompositions.* — Dans un dissolvant o sont deux corps, A et B, susceptibles de se transformer, par une réaction chimique où le dissolvant n'intervient pas en deux autres corps A′ et B′. Supposons que les deux corps A et A′ appartiennent à la même série par rapport au dissolvant o et qu'il en soit de même des deux corps B et B′.

La condition d'équilibre est donnée par

$$(10) \qquad \varpi_A F_A + \varpi_B F_B = \varpi_{A'} F_{A'} + \varpi_{B'} F_{B'}.$$

Je dis que l'équilibre n'est pas troublé si l'on ajoute un poids dm_0 du dissolvant. En effet, le premier membre de cette égalité

varie de

$$\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_0} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_0},$$

le second varie de

$$\varpi_{A'} \frac{\partial F_{A'}}{\partial m_0} + \varpi_{B'} \frac{\partial F_{B'}}{\partial m_0},$$

et ces deux quantités sont égales entre elles, puisque l'on a

$$\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_0} = \varpi_{A'} \frac{\partial F_{A'}}{\partial m_0},$$
$$\varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_0} = \varpi_{B'} \frac{\partial F_{B'}}{\partial m_0}.$$

Semblables équilibres, indépendants de l'état de dilution du système, ont été rencontrés par Malaguti dans l'étude des phénomènes de double décomposition des sels, et par M. Berthelot dans l'étude des phénomènes d'éthérification. C'est de ces expériences que nous avions cru pouvoir déduire la loi erronée représentée par les égalités (6) et (7). Reprenons rapidement la démonstration que nous en donnions, afin de bien mettre en lumière le point qui nous a induit en erreur.

Une molécule d'alcool et une molécule d'acide benzoïque étant mises en présence se transforment partiellement en éther benzoïque et en eau. La transformation s'arrête lorsque le poids d'éther formé est dans un rapport donné avec le poids d'alcool restant. Ce rapport ne change pas lorsqu'on dissout le système dans un poids quelconque d'éther ordinaire ou d'acétone.

Nous adoptons l'indice A pour l'alcool, l'indice B pour l'acide benzoïque, l'indice A′ pour l'éther benzoïque, l'indice B′ pour l'eau, l'indice o pour le dissolvant. La condition d'équilibre du système est donnée par l'égalité (10)

$$\varpi_A F_A + \varpi_B F_B = \varpi_{A'} F_{A'} + \varpi_{B'} F_{B'}.$$

Mais ceci peut s'écrire autrement. Le mélange en parties proportionnelles aux poids moléculaires d'alcool et d'acide benzoïque peut être envisagé comme un corps unique, de composition chimique bien déterminée. Si nous le désignons par l'indice 1,

nous aurons

$$\varpi_1 = \varpi_A + \varpi_B,$$

$$F_1 = \frac{m_A F_A + m_B F_B}{m_A + m_B},$$

ce qui, à cause de la condition

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\varpi_A}{\varpi_B},$$

peut encore s'écrire

$$F_1 = \frac{\varpi_A F_A + \varpi_B F_B}{\varpi_A + \varpi_B}.$$

De même, le mélange en parties proportionnelles aux poids moléculaires des deux corps A′ et B′ peut être regardé comme un corps unique de constitution déterminée, que nous désignerons par l'indice 2 et pour lequel nous aurons

$$\varpi_2 = \varpi_{A'} + \varpi_{B'},$$

$$F_2 = \frac{\varpi_{A'} F_{A'} + \varpi_B F_{B'}}{\varpi_{A'} + \varpi_{B'}}.$$

L'égalité (10) devient alors

$$F_1 = F_2.$$

Pour que l'équilibre ne soit pas troublé lorsqu'on ajoute au système un poids quelconque du dissolvant, il est nécessaire et suffisant que l'on ait

$$(11) \qquad \frac{\partial F_1}{\partial m_0} = \frac{\partial F_2}{\partial m_0}.$$

C'est en généralisant cette égalité que nous sommes arrivé aux égalités (6) et (7).

Mais nous aurions dû remarquer que l'on a

$$\varpi_A + \varpi_B = \varpi_{A'} + \varpi_{B'},$$

ou bien

$$\varpi_1 = \varpi_2,$$

en sorte que l'égalité (11) peut s'écrire

$$\varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial m_0} = \varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial m_0}.$$

En généralisant l'égalité mise sous cette dernière forme, on arriverait aux égalités (9), qui expriment la loi dont nous nous occupons dans ce Mémoire.

Tous les corps qui peuvent se dissoudre dans un même liquide n'appartiennent pas à la même série; ils peuvent seulement se ranger en un petit nombre de séries. Ainsi, si dans 100 molécules d'eau on dissout une molécule de tous les acides, toutes les dissolutions ainsi formées sont loin d'avoir sensiblement le même point de congélation. Elles se divisent, au contraire, en deux groupes dont l'un, renfermant les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, etc., a un point de congélation deux fois plus bas que l'autre, renfermant les acides sulfureux, sulfhydrique, etc.

« Tous les acides du deuxième groupe, dit M. Raoult, sont presque entièrement déplacés de leurs sels alcalins par l'acide chlorhydrique et vraisemblablement par tous les acides du premier groupe. »

De même, les bases se partagent en deux groupes, les bases fortes donnant un abaissement moléculaire du point de congélation sensiblement double de celui que donnent les bases faibles.

Cette relation entre la force d'une base ou d'un acide et la grandeur de l'abaissement moléculaire du point de congélation n'est nullement fortuite, ainsi que nous l'allons voir.

Nous mettons une molécule d'acide nitrique hydraté (A) en présence d'une molécule d'acétate de potassium (B), au sein d'une certaine masse d'eau. La double décomposition donne lieu à un mélange en proportion moléculaire d'acide acétique hydraté (A′) et de nitrate de potasse (B′). Si nous adoptons les mêmes notations que dans la dernière question que nous venons de traiter, l'équilibre sera établi si l'on a

$$F_1 - F_2 = 0. \qquad (11)$$

Cet équilibre est stable s'il correspond à un minimum du potentiel thermodynamique. Il est aisé de voir que cette condition de stabilité s'exprime par l'inégalité

$$\frac{\partial F_1}{\partial m_1} + \frac{\partial F_2}{\partial m_2} - 2\frac{\partial F_2}{\partial m_1} > 0. \qquad (12)$$

Supposons que nous ajoutions au système un nouveau poids dm_1 du dissolvant. Une double décomposition pourra se produire; m_1, m_2 varieront de dm_1, dm_2, et dans le nouvel état d'équilibre on devra avoir

$$F_1 + dF_1 - F_2 - dF_2 = 0,$$

ce qui, en vertu de l'égalité (11), peut s'écrire

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial m_0} - \frac{\partial F_2}{\partial m_0}\right) dm_0 + \left(\frac{\partial F_1}{\partial m_1} - \frac{\partial F_2}{\partial m_1}\right) dm_1 + \left(\frac{\partial F_1}{\partial m_2} - \frac{\partial F_2}{\partial m_2}\right) dm_2 = 0,$$

ou bien, à cause des égalités

$$dm_1 = - dm_2,$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial m_2} = \frac{\partial F_2}{\partial m_1},$$

$$(13) \qquad dm_2 = \frac{\dfrac{\partial F_1}{\partial m_0} - \dfrac{\partial F_2}{\partial m_0}}{\dfrac{\partial F_1}{\partial m_1} + \dfrac{\partial F_2}{\partial m_2} - 2\dfrac{\partial F_2}{\partial m_1}} dm_0.$$

D'après l'inégalité (12), le dénominateur de cette expression est positif. Supposons que l'on ait

$$(14) \qquad \frac{\partial F_1}{\partial m_0} - \frac{\partial F_2}{\partial m_0} > 0;$$

d'après l'égalité (13) dm_2 et dm_0 seront de même signe; au fur et à mesure qu'on ajoutera de l'eau au système, une nouvelle quantité d'acide acétique se formera aux dépens de l'acide azotique qui, pour une dilution suffisante, finira par déplacer presque entièrement l'acide acétique.

Interprétons l'inégalité (14); elle peut s'écrire

$$\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_0} + \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_0} > \varpi_{A'} \frac{\partial F_{A'}}{\partial m_0} + \varpi_{B'} \frac{\partial F_{B'}}{\partial m_0}.$$

D'après les expériences de M. Raoult, l'azotate de potassium et l'acétate de potassium appartiennent à la même série. On a donc

$$\varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_0} = \varpi_{B'} \frac{\partial F_{B'}}{\partial m_0},$$

et l'inégalité précédente peut s'écrire

$$\varpi_A \frac{\partial F_A}{\partial m_0} > \varpi_B \frac{\partial F_B}{\partial m_0}.$$

Si l'on admet que cette inégalité est générale, quelle que soit la composition de la dissolution, il ne sera pas malaisé d'en conclure que l'abaissement moléculaire du point de congélation de l'eau est plus grand pour une dissolution d'acide nitrique que pour une dissolution d'acide azotique.

La corrélation remarquable, mise en lumière par les expériences de M. Raoult, entre la grandeur de l'abaissement moléculaire du point de congélation de l'eau et l'énergie de la base ou de l'acide qu'on y a dissous, n'est donc, comme nous l'avions annoncé, nullement un effet du hasard.

6. *Solutions gazeuses.* — Un exemple très intéressant de solutions est fourni par les solutions gazeuses qui suivent la loi de Dalton et de Henry. Dans les Mémoires que nous avons cités, M. J.-H. van t'Hoff fait jouer un rôle considérable à l'étude de ces dissolutions. Nous allons reprendre cette étude.

G. Kirchhoff (¹) a fait reposer la démonstration d'une importante formule, relative à la dissolution d'un gaz dans un liquide, sur les trois hypothèses suivantes :

1° Le gaz suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

2° La dissolution du gaz dans le liquide n'altère pas la tension de vapeur de ce dernier.

3° Le volume du gaz dissous mesuré sous la pression finale est, à chaque température, dans un rapport constant avec le volume du liquide.

Commençons par examiner si ces hypothèses sont réellement indépendantes les unes des autres.

Désignons le liquide par l'indice 0, le gaz par l'indice 1. La dissolution renferme un poids m_0 de liquide et un poids m_1 de

(¹) *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (*Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, Bd. CIII; 1858).

gaz dissous; le mélange gazeux qui surmonte la dissolution renferme un poids μ_0 de vapeur du liquide et un poids μ_1 de gaz dissous. Les choses se passent ici exactement comme en un mélange de deux liquides volatils, et les formules que j'ai données ailleurs (¹) sont directement applicables.

Si l'on désigne par T la température, par P la pression, par s le rapport $\frac{m_1}{m_0}$, par Ψ le potentiel thermodynamique sous la pression constante P du mélange liquide, par σ le rapport $\frac{\mu_1}{\mu_0}$, par Θ le potentiel thermodynamique sous la pression constante P du mélange gazeux, et si l'on pose

$$\frac{\partial\Psi}{\partial m_0} = F_0, \qquad \frac{\partial\Psi}{\partial m_1} = F_1,$$

$$\frac{\partial\Theta}{\partial m_0} = G_0, \qquad \frac{\partial\Theta}{\partial m_1} = G_1,$$

les conditions d'équilibre seront

$$F_0(s, P, T) = G_0(\sigma, P, T),$$
$$F_1(s, P, T) = G_1(\sigma, P, T).$$

Si l'on suppose que l'on puisse appliquer au gaz et à la vapeur, d'une manière au moins approximative, les lois des gaz parfaits; si l'on désigne par p_0 la pression partielle de la vapeur, par p_1 la pression partielle du gaz, par $\Phi_0(p_0, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante p_0 d'un kilogramme de vapeur, par $\Phi_1(p_1, T)$ le potentiel thermodynamique, sous la pression constante p_1 d'un kilogramme de gaz, les conditions d'équilibre deviennent

$$F_0(s, P, T) = \Phi_0(p_0, T),$$
$$F_1(s, P, T) = \Phi_1(p_1, T).$$

De ces relations, on déduit aisément, en désignant par v_0 le volume spécifique de la vapeur d'eau sous la pression p_0, à la température T, par v_1 le volume spécifique du gaz sous la pression p_1,

(¹) *Sur les vapeurs émises par un mélange de substances volatiles* (*Annales de l'École Normale supérieure,* 3ᵉ série, t. IV, p. 9; 1887).

à la température T,

$$(15)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial F_0}{\partial s} = v_0 \dfrac{\partial p_0}{\partial s}, \\ \dfrac{\partial F_1}{\partial s} = v_1 \dfrac{\partial p_1}{\partial s}, \end{cases}$$

relations qui supposent seulement que l'on néglige le volume spécifique du liquide devant celui du gaz ou de la vapeur. La relation bien connue

$$\frac{\partial F_0}{\partial s} + s \frac{\partial F_1}{\partial s} = 0$$

donne alors

$$v_0 \frac{\partial p_0}{\partial s} + s v_1 \frac{\partial p_1}{\partial s} = 0.$$

Jusqu'ici, nous avons fait usage de cette première hypothèse de Kirchhoff que le gaz et la vapeur suivent les lois des gaz parfaits.

Introduisons maintenant cette autre hypothèse que le gaz suit la loi de Henry.

Soit α le coefficient de solubilité, soit δ le poids spécifique du gaz sous l'unité de pression à la température T; soit Δ le poids spécifique de l'eau dans les mêmes conditions. Nous aurons

$$\frac{\dfrac{m_1}{\delta p_1}}{\dfrac{m_0}{\Delta}} = \alpha$$

ou bien

$$(16)\qquad p_1 = s \frac{\Delta}{\delta} \frac{1}{\alpha},$$

égalité d'où l'on déduit

$$(17)\qquad \frac{\partial p_1}{\partial s} = \frac{\Delta}{\delta} \frac{1}{\alpha}.$$

D'ailleurs, on a également

$$v_0 = \frac{RT}{\varpi_0 p_0}, \qquad v_1 = \frac{RT}{\varpi_1 p_1},$$

ϖ_0, ϖ_1 étant les poids moléculaires de l'eau et du gaz.

L'égalité

$$v_0 \frac{\partial p_0}{\partial s} + s v_1 \frac{\partial p_1}{\partial s} = 0$$

devient donc

$$\frac{1}{\varpi_0}\frac{\partial}{\partial s}\log\text{nép}\, p_0 + \frac{1}{\varpi_1} = 0.$$

Soit P_0 la tension de la vapeur émise par l'eau pure à la température T. L'équation précédente, intégrée entre $s = 0$ et $s = s_1$, nous donne

$$p_0 = P_0 e^{\frac{\varpi_0}{\varpi_1}s}.$$

Pour les gaz peu solubles, le rapport s du poids de gaz dissous au poids du liquide est toujours très petit, et l'on a sensiblement

$$p_0 = P_0,$$

ce qui est la seconde hypothèse de G. Kirchhoff. Le nombre des hypothèses sur lesquelles l'illustre physicien a fait reposer sa théorie peut donc être diminué.

Les égalités que nous venons d'établir conduisent à une autre conséquence remarquable. La relation

$$\frac{\partial F_0}{\partial s} = -s\frac{\partial F_1}{\partial s}$$

peut s'écrire, au moyen des égalités (15), (16) et (17),

$$\frac{\partial F_0}{\partial s} = -\frac{RT}{\varpi_1}.$$

Mais

$$\frac{\partial F_0}{\partial s} = \frac{\partial F_0}{\partial m_1}\frac{\partial s}{\partial m_1} = \frac{1}{m_0}\frac{\partial F_0}{\partial m_1}.$$

On a donc finalement

$$\frac{\partial F_0}{\partial m_1} = -\frac{1}{m_0}\frac{RT}{\varpi_1},$$

ou bien, en désignant par Λ_0 le potentiel thermodynamique de l'eau pure et en intégrant la relation précédente entre 0 et m_1,

(18) $$F_0(s, P, T) - \Lambda_0(P, T) = -\frac{RTs}{\varpi_1}.$$

Cette relation nous montre en premier lieu que tous les gaz qui suivent la loi de Henry et sont peu solubles appartiennent à une même série.

Si nous désignons par Π la pression osmotique mesurée en colonne du dissolvant pour une dissolution de concentration s, nous aurons

$$\Pi = \Lambda_0(P, T) - F_0(s, P, T),$$

et, par conséquent, pour tous les gaz peu solubles qui suivent la loi de Henry et pour tous les autres corps qui appartiennent à la même série qu'eux,

$$\frac{\Pi}{s} = \frac{RT}{\varpi_1}.$$

Cette relation remarquable, qui, par sa forme, rappelle la formule qui résume les lois de Mariotte, de Gay-Lussac et d'Avogadro, est celle que M. J.-H. van t'Hoff, dans ses études sur les dissolutions, a mise en lumière comme une loi applicable à la majorité des corps dissous, lorsqu'ils se trouvent dans un état de dilution suffisante. La voie très différente par laquelle nous sommes arrivés à cette loi servira, croyons-nous, à en assurer l'exactitude et à en faciliter l'intelligence.

7. *Phénomènes thermiques qui accompagnent la dissolution d'un gaz.* — Lorsqu'à une solution gazeuse on ajoute une quantité d'eau dm_0, le système dégage une quantité de chaleur $\lambda_0\, dm_0$ que l'on peut déterminer au moyen des formules que nous avons données dans notre travail sur les vapeurs émises par un mélange de substances volatiles. On a en effet, d'après l'égalité (41) de ce travail, égalité qui constitue une extension de la célèbre loi de Kirchhoff sur la chaleur de dilution des dissolutions salines,

$$\lambda_0 = \frac{ART^2}{\varpi_0} \frac{\partial}{\partial T} \log \text{nép}\left(\frac{p_0}{P_0}\right),$$

A étant l'équivalent calorifique du travail. La dérivée partielle par rapport à la température est prise en supposant constante la composition s de la dissolution.

Or, en conséquence de la loi de Dalton et de Henry, nous avons vu que l'on avait

$$p_0 = P_0 e^{-\frac{\varpi_0}{\varpi_1} s}$$

ou

$$\log \text{nép} \frac{p_0}{P_0} = -\frac{\varpi_0}{\varpi_1} s.$$

Cette quantité ne dépendant pas de la température, on a

$$\lambda_0 = 0.$$

Si un gaz suit, par sa dissolution dans l'eau, la loi de Dalton et de Henry, la quantité de chaleur dégagée par la dilution de la dissolution de ce gaz est rigoureusement nulle.

Étudions maintenant directement la chaleur mise en jeu par la dissolution d'un gaz dans un liquide. Nous supposons que, pendant toute la durée de la dissolution, on maintient constante la pression du gaz. La tension de la vapeur d'eau étant sensiblement invariable pendant cette dissolution, il en sera de même de la pression totale du système. Dès lors, si Φ désigne son potentiel thermodynamique, la quantité de chaleur dégagée dans la dissolution d'un poids de gaz dm_1 sera

$$\lambda_1\, dm_1 = -A\, d\left(\Phi - T\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right).$$

Or on a

$$d\Phi = [F_1(s, P, T) - \Phi_1(p_1, T)]\, dm_1$$

et, par conséquent,

$$(19)\qquad \left\{\begin{aligned} \lambda_1 = {} & A\left[\Phi_1(p_1, T) - T\frac{\partial\,\Phi_1(p_1, T)}{\partial T}\right] \\ & - A\left[F_1(s, P, T) - T\frac{\partial\, F_1(s, P, T)}{\partial T}\right]. \end{aligned}\right.$$

C'est cette expression qu'il s'agit de transformer.

On a

$$\frac{\partial\, F_1(s, P, T)}{\partial s} = -\frac{1}{s}\,\frac{\partial\, F_0(s, P, T)}{\partial s},$$

ou, d'après ce que nous avons trouvé [égalité (18)],

$$(20)\qquad \frac{\partial\, F_1(s, P, T)}{\partial s} = \frac{RT}{\varpi_1 s}.$$

Soit S la concentration de la dissolution saturée du gaz sous la pression p_1 à la température T. Nous aurons

$$F_1(S, P, T) = \Phi_1(p_1, T);$$

d'où

$$\frac{\partial F_1(S, P, T)}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial T} + \frac{\partial F_1(S, P, T)}{\partial T} = \frac{\partial \Phi_1(p_1, T)}{\partial T}.$$

On a alors

$$\lambda_1 = A\int_s^S \frac{\partial F_1(s, P, T)}{\partial s}\,ds$$
$$- AT\int_s^S \frac{\partial^2 F_1(s, P, T)}{\partial s\,\partial T}\,ds - AT\frac{\partial F_1(S, P, T)}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial T},$$

ou bien, à cause des égalités (18) et (20),

$$\lambda_1 = A\int_s^S \frac{RT}{\varpi_1 s}\,ds - AT\int_s^S \frac{R}{\varpi_1 s}\,ds - \frac{ART^2}{\varpi_1 S}.$$

Les deux premiers termes se détruisent, et il reste simplement

(21) $$\lambda_1 = -\frac{ART^2}{\varpi_1}\frac{\partial}{\partial T}\operatorname{lognép} S;$$

d'où cette première conséquence que la chaleur de dissolution ne dépend pas de la concentration de la dissolution.

Cette formule peut se transformer; on a en effet [égalité (16)]

$$S = \alpha\frac{\delta}{\Delta}p_1.$$

Négligeons la variation de poids spécifique de l'eau qui est très petite, et regardons Δ comme une constante. Soit δ_0 la valeur de δ à 0° C.; soit β le coefficient de dilatation des gaz. Nous aurons

$$\delta = \frac{\beta\delta_0}{T}$$

et, par conséquent,

$$S = \frac{\alpha\beta}{T}\frac{\delta_0}{\Delta}p_1,$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\beta\delta_0}{\Delta}\left(\frac{p_1}{T}\frac{d\alpha}{dT} - \frac{p_1}{T^2}\alpha\right).$$

Nous aurons donc finalement, au lieu de la formule (21),

(22) $$\lambda_1 = \frac{AR}{\varpi_1 T}\left(1 - T\frac{\partial \log\alpha}{\partial T}\right).$$

Cette formule concorde exactement avec celle à laquelle G. Kirchhoff était parvenu dans son Mémoire *Sur un théorème de la Théorie mécanique de la chaleur*.

8. *Application de la loi de Van t'Hoff à la dissolution des sels.* — Tous les raisonnements que nous venons de faire pour la dissolution des gaz peuvent être reproduits pour la dissolution des sels appartenant à la même série. Si, avec M. Raoult et M. Van t'Hoff, nous nommons cette série la *série normale,* nous trouvons les propositions suivantes :

La dilution de la dissolution d'un corps appartenant à la série normale ne met en jeu aucune quantité de chaleur.

La chaleur de dissolution d'un corps de la série normale ne dépend pas de la concentration de la dissolution.

Cette chaleur de dissolution s'exprime par la formule

$$\lambda_1 = -\frac{ART^2}{\varpi_1}\frac{d}{dT}\operatorname{lognép} S,$$

S étant la solubilité du sel à la température T.

Cette loi avait été donnée par M. Le Châtelier (¹) comme loi générale de la chaleur de dissolution. On voit qu'elle doit être restreinte aux corps de la série normale.

SUR L'INFLUENCE DE LA PRESSION DANS L'ALTÉRATION DES CHLORURES PAR L'EAU (²);

Par M. G. FOUSSEREAU.

Dans un précédent travail (³), j'ai appliqué la mesure des résistances électriques à l'étude des modifications lentes éprouvées par les chlorures métalliques dans leurs dissolutions étendues,

(¹) H. Le Chatelier, *Thermodynamique et Chimie* (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLVI, p. 737; 1886. *Comptes rendus*, t. C, p. 50 et 441).

(²) Extrait d'un Mémoire plus étendu publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. XII, p. 393.

(³) *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. VI, p. 349.

sous l'influence des diverses circonstances de temps, de température, de concentration et de composition des liquides observés.

La même méthode est applicable à l'étude des modifications éprouvées par ces dissolutions sous l'influence des variations de la pression. C'est ce point que je me suis proposé d'étudier dans ce travail.

Comme les phénomènes observés sont très lents, on a pu effectuer toutes les mesures de résistances dans des conditions comparables, c'est-à-dire à une température voisine de 15° et sous la pression ordinaire de l'atmosphère. La marche adoptée dans les expériences consistait donc à déterminer une première fois la résistance d'une dissolution conservée à la température ordinaire pendant un temps assez long pour qu'on pût la regarder comme arrivée à son état d'équilibre. On soumettait ensuite ce liquide à une pression élevée pendant un temps déterminé, puis on le décomprimait et l'on faisait, aussitôt après cette opération, une nouvelle mesure de résistance, suivie d'une série d'autres mesures convenablement espacées.

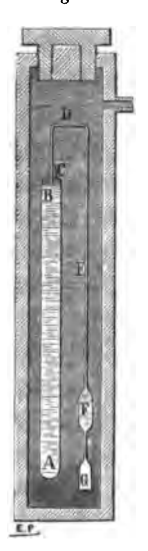
J'ai employé le dispositif suivant. Le liquide à expérimenter est introduit dans une éprouvette cylindrique en verre AB, de 48^{cm} de hauteur et d'une capacité de 70^{cc}. Cette éprouvette est fermée par un bouchon creux C, usé à l'émeri, dont la cavité se prolonge par un tube capillaire CDE recourbé parallèlement à la longueur de l'éprouvette. Le tube est muni d'un renflement F, d'une capacité d'environ 2^{cc}, rempli aussi du liquide de l'expérience. Son extrémité ouverte terminée par un entonnoir G, plein d'air, plonge dans le mercure d'un grand bloc d'acier où l'appareil est enfermé.

Ce bloc est mis en communication avec une pompe Cailletet fournissant la pression nécessaire. La compressibilité du liquide a pour effet de faire rentrer à l'intérieur de l'éprouvette une partie de la dissolution contenue dans le renflement F. La masse d'air contenue en G se loge en partie dans le tube capillaire CDF. Le liquide de l'éprouvette est ainsi préservé du contact du mercure qui en est séparé par la longue colonne capillaire. L'appareil demeure pendant l'expérience dans une salle de laboratoire dont la température varie peu.

Les expériences ont porté sur le perchlorure de fer et sur le

chlorure d'aluminium. Pour étudier le premier de ces sels, j'ai choisi d'abord une dissolution très étendue, dont l'altération est relativement assez rapide. J'ai pu ainsi obtenir un effet sensible par une application peu prolongée de la pression. La dissolution employée contenait $\frac{1}{33280}$ de perchlorure de fer et était préparée depuis trois mois. Une partie de la même dissolution avait précédemment servi à des expériences rapportées dans mon premier


Fig. 1.



Mémoire. Les résistances réduites à 0° de ce liquide, correspondant à une altération nulle et à une altération complète, étaient, pour la colonne liquide expérimentée.

$$\rho_0 = 199\,100^{\text{ohms}},$$
$$\rho_1 = 113\,090^{\text{ohms}}.$$

Immédiatement avant la compression, il était parvenu à la résistance invariable

$$R_0 = 114\,310^{\text{ohms}},$$

correspondant à l'altération

$$K_0 = 0,9753.$$

Cette dissolution fut maintenue pendant 90 minutes à une pression de 175^{atm}.

Aussitôt après la compression, la résistance devenait

$$R = 113\,140,$$

diminuant ainsi de 0,0102 de sa valeur. Comme nous l'avons établi dans un précédent Mémoire, cette variation correspond à un accroissement de l'altération qui a pris une valeur voisine de l'unité

$$K = 0,9989,$$

augmentant ainsi de 0,0236 de sa valeur. Le liquide abandonné à lui-même retourne ensuite peu à peu à son état primitif. Au bout de six jours, l'accroissement d'altération est tombé de 0,0236 à 0,0032, la résistance ayant repris la valeur 114150^{ohms}. L'effet de la compression est alors presque entièrement détruit.

Le changement d'altération ne pouvait, dans ce premier exemple, atteindre une grande valeur, puisque le liquide essayé a déjà subi à la pression ordinaire une altération peu différente de l'unité. Il y avait donc lieu d'étudier le phénomène sur un liquide plus concentré, dont la limite d'altération, dans les conditions ordinaires de température et de pression, diffère beaucoup de l'unité.

J'ai expérimenté, dans ce but, sur une dissolution contenant $\frac{1}{5414}$ de perchlorure de fer préparée depuis un an. Après 10 heures de compression, la résistance a diminué de $\frac{1}{25}$ de sa valeur, et de $\frac{1}{22}$ après 24 heures. Les accroissements d'altération correspondants atteignent $\frac{1}{15}$ et $\frac{1}{13}$; le retour à l'état primitif, après la décompression, s'effectue lentement, comme on pouvait le prévoir. Il n'est pas encore complet après 135 jours, mais l'accroissement d'altération s'est alors réduit à $\frac{1}{69}$.

Il restait à examiner si le perchlorure de fer constitue un cas isolé, ou si les autres chlorures dont j'ai étudié l'altération lente et spontanée se comportent comme lui sous l'influence des variations de pression. J'ai choisi comme nouvel exemple une dissolution de chlorure d'aluminium au $\frac{1}{20485}$, et j'ai constaté que la résistance diminuait de $\frac{1}{132}$ de sa valeur, sous l'influence d'une compression à 250^{atm} pendant 19 heures 40 minutes. Le retour à l'état primitif a lieu comme dans les cas précédents.

En résumé, les grandes variations de la pression exercent une influence notable sur la limite d'altération des chlorures. Cette

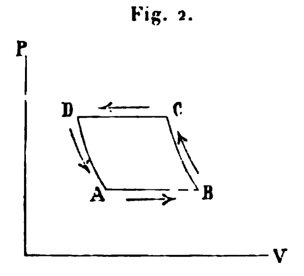
influence consiste, dans les cas étudiés, à faire croître l'altération du liquide, à mesure que la pression croît. La vitesse d'altération est aussi plus grande sous les fortes pressions que sous la pression atmosphérique.

L'application des principes de la Thermodynamique aux faits qui précèdent permet d'en tirer une conséquence nouvelle.

Supposons qu'on fasse éprouver à une masse du liquide considéré une série de modifications à température constante, constituant un cycle fermé. Les états successifs que prend le corps peuvent être représentés par un contour rapporté à deux axes sur lesquels on porte les volumes et les pressions. Prenons le liquide à une certaine pression p, et supposons son altération initiale plus grande que la limite correspondant à cette pression. Le corps, abandonné à lui-même sous pression constante, se rapprochera de cette limite. Cette modification chimique aura, en général, pour effet, de changer le volume du corps dans un certain sens. La transformation éprouvée sera donc représentée par une droite horizontale AB.

Comprimons maintenant le liquide jusqu'à une pression nouvelle p'. Ce changement sera représenté par une ligne telle que BC.

Fig. 2.



Si nous abandonnons le liquide à lui-même à cette nouvelle pression, son altération augmentera, puisque la limite d'altération croît à mesure que la pression s'élève. Une droite horizontale CD figurera ce nouveau changement. Enfin ramenons le liquide à la pression p, en opérant de manière à lui faire reprendre son état primitif : le cycle se fermera par la courbe DA.

L'aire de ce cycle représente un travail dépensé par le corps, si le contour est parcouru dans le sens des flèches. Il représente un travail fourni par le corps, s'il est parcouru en sens contraire. Ce

dernier parcours ne peut être réalisé, puisqu'il entraînerait la production d'un travail par la consommation de chaleur empruntée au milieu ambiant, dont la température est supposée invariable pendant toute l'expérience. Le phénomène serait contraire au principe de Carnot ([1]). La transformation ne peut donc avoir lieu que dans le sens des flèches. Le changement éprouvé à la plus haute pression doit entraîner une diminution de volume.

Il en résulte que dans le cas où nous sommes placés, d'après le résultat de l'expérience, c'est-à-dire quand l'altération limite croît avec la pression, l'accroissement d'altération à pression et température constantes correspond à une diminution de volume. Cela revient à dire que les produits de la décomposition réversible des chlorures de fer et d'aluminium par l'eau forment une dissolution d'une densité plus grande que le chlorure primitif. Cette variation de densité pourrait être nulle, mais elle ne peut changer de signe.

SUR LA DÉCOMPOSITION RÉVERSIBLE DE DIVERS SELS PAR L'EAU ([2]);

Par M. G. FOUSSEREAU.

Les phénomènes de décomposition lente et limitée, que j'ai précédemment étudiés, sur les chlorures métalliques ([3]), se manifestent aussi dans un grand nombre d'autres substances. Les faits que j'exposerai dans ce travail se rapportent aux sulfates et aux acétates. L'étude de ces classes de sels a été faite par la mesure des résistances électriques, conformément à la méthode que j'ai décrite dans un précédent Mémoire.

I. — Sulfates.

Sulfate ferrique. — Quand on maintient longtemps à l'ébul-

([1]) M. Moutier a déjà fait remarquer que, si un système quelconque peut éprouver à température constante des transformations constituant un cycle fermé, le principe de Carnot conduit pour ce système à la condition $\int dQ < 0$, c'est-à-dire qu'il y a dégagement de chaleur et consommation de travail.

([2]) Extrait d'un Mémoire plus étendu publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XII.

([3]) *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 349.

lition une dissolution de sulfate de peroxyde de fer, il s'y dépose peu à peu un sel basique qui a perdu la propriété de se redissoudre dans la liqueur refroidie. M. Berthelot a été conduit par l'observation de ce fait à penser que la décomposition du sel en acide et sulfate basique soluble pouvait être effectuée en partie au sein de la liqueur, avant toute précipitation. Il a en effet constaté que l'addition d'acide sulfurique libre à la dissolution saline produit un dégagement de chaleur qui doit être attribué très probablement à la restauration partielle du sel neutre décomposé. La méthode calorimétrique n'ayant pas la sensibilité nécessaire pour constater directement cette décomposition, j'ai repris l'examen de cette question par la méthode électrique, en opérant sur des dissolutions très étendues. J'ai reconnu que la décomposition du sulfate ferrique présente les mêmes caractères que celle du chlorure correspondant, avec cette différence cependant que le sulfate est plus stable et qu'il faut une dilution plus grande pour obtenir, même à 100°, l'altération complète. La résistance d'une dissolution contenant $\frac{1}{87,0}$ d'équivalent par litre a diminué des fractions suivantes de sa valeur primitive :

Températures.	Temps.	Diminutions de résistance.
15°	32 jours	0,0564
83	1 heure	0,0867
100	15 minutes	0,1032

A cette concentration, la diminution de résistance dépasse à peine $\frac{1}{10}$ de la résistance primitive à 100°, tandis que cette diminution dépasse toujours $\frac{5}{10}$ pour les dissolutions de perchlorure de fer. On peut donc regarder comme certain que l'altération à 100° est encore très incomplète. La liqueur chauffée à 100°, puis refroidie et abandonnée à elle-même, ne fournit plus après quinze jours qu'une diminution de résistance de 0,0576, peu différente de 0,0564 obtenue directement.

Pour la concentration $\frac{1}{896,4}$ d'équivalent, les altérations sont plus accentuées.

Températures.	Temps.	Diminutions de résistance.
15°......................	40 jours	0,2357
60......................	2 heures	0,2705
82......................	30 minutes	0,2852
100......................	20 »	0,2895
(Après refroidissement)....	10 jours	0,2404

Elles le sont encore plus pour la concentration $\frac{1}{2175}$ d'équivalent.

Températures.	Temps.	Diminutions de résistance.
15°......................	10 jours	0,2999
100......................	10 minutes	0,3959

Sulfate d'alumine. — Le sulfate d'alumine se comporte de même. La marche de son altération est presque identique à celle du chlorure d'aluminium, c'est-à-dire que l'altération n'est sensible à froid qu'aux très grandes dilutions, tandis qu'elle a lieu à 100° pour des liqueurs assez concentrées. L'influence de la température est donc ici très marquée. L'exemple suivant suffira pour faire ressortir les propriétés de ce composé.

CONCENTRATION : $\frac{1}{22150}$ ($\frac{1}{1266}$ D'ÉQUIVALENT PAR LITRE).

Temps.	Résistances R.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
Dissolution froide.		
10 minutes........	$R_0 = 155800$ ohms	»
10 jours...........	152200	0,0231
Chauffée à 100°.		
30 minutes........	76400	0,5096
Chauffée à 100°, *puis refroidie.*		
10 minutes........	76400	0,5096
10 jours..........	146200	0,0616

Alun. — L'addition d'un sulfate alcalin au sulfate dissocié

pouvait apporter des modifications importantes dans la marche du phénomène. Il résulte en effet des expériences de M. Berthelot que, dans les dissolutions concentrées, l'acide sulfurique mis en liberté par la décomposition du sulfate métallique (sulfate ferrique) se combine au moins en partie avec le sulfate alcalin pour former un bisulfate dissous. S'il en est encore ainsi dans les dissolutions très étendues, le grand accroissement de conductibilité, qui résulte de la mise en liberté de l'acide sulfurique, disparaîtra ou sera très atténué. Il y aura simplement passage de l'acide, d'une molécule saline à une autre, ce qui ne paraît pas devoir modifier la conductibilité dans de grandes proportions.

CONCENTRATION : $\frac{1}{19196}$ (SEL ANHYDRE)($\frac{1}{1281}$ D'ÉQUIVALENT PAR LITRE).

Temps.	Résistances R.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
	Dissolution froide.	
10 minutes........	$R_0 = 153900$ ohms	»
24 jours...........	150600	0,0214
	Chauffée à 100°.	
30 minutes........	83300	0,4587
	Chauffée à 100°, puis refroidie.	
10 minutes........	83300	0,4587
3 jours..........	112900	0,2664
30 »	149300	0,0299

Les diminutions de résistance sont encore très grandes. Elles deviendront relativement plus grandes encore si l'on tient compte de ce fait que la dissolution est formée en partie de sulfate de potasse dont la conductibilité n'a pas augmenté.

La variation de conductibilité est peu différente de ce qu'elle serait si le sulfate d'alumine était seul dissous dans l'eau. Il en résulte que, s'il y a production d'un bisulfate, ce phénomène doit être très limité à cette grande dilution. Ce résultat est d'accord avec celui de M. Berthelot, d'après lequel le bisulfate de potasse dissous se décompose à mesure qu'on fait croître la quantité d'eau. Il s'accorde aussi avec les expériences récentes de M. Bouty, qui

a étudié directement l'action de l'acide sulfurique sur le sulfate neutre de potasse.

En résumé, l'étude des sulfates que nous venons d'examiner conduit à des résultats très analogues à ceux que fournit l'étude des chlorures.

II. — Acétates.

Les acétates métalliques, notamment les acétates de zinc et de cuivre, déposent aussi peu à peu, quand on fait bouillir leurs dissolutions, un précipité d'acétate basique qui se forme à la longue, même à froid. M. Berthelot fait remarquer que cette précipitation est précédée d'un commencement de décomposition préalable fournissant des produits solubles, car l'odeur d'acide acétique se développe peu à peu dans les dissolutions de ces sels. En décomposant ces dissolutions par la potasse et en mesurant la chaleur dégagée, il n'a pas constaté de réversibilité dans cette décomposition préalable, lorsqu'on opère sur des dissolutions contenant de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{10}$ d'équivalent par litre.

En opérant sur des dissolutions étendues, j'ai reconnu que cette réversibilité y existe. Mais elle ne se manifeste nettement que pour des dilutions beaucoup trop grandes pour permettre l'application de la méthode calorimétrique.

Quand on abandonne à elle-même une dissolution d'un acétate métallique, on observe que sa résistance croît avec le temps, contrairement à ce qui a lieu pour les chlorures et les sulfates. Cette différence de sens dans le phénomène physique s'explique aisément, si l'on remarque que les acides sulfurique et chlorhydrique conduisent mieux que leurs sels, tandis que le contraire a lieu pour l'acide acétique et en général pour les acides organiques, d'après les mesures de M. Bouty.

Acétate de zinc. — L'exemple suivant permet de juger de l'importance des altérations de ce sel.

CONCENTRATION : $\frac{1}{55,2}$ D'ÉQUIVALENT PAR LITRE.

Températures.	Temps.	Accroissements de résistance.
15°.....................	15 jours	0,0148
100.....................	1 heure	0,0432
(Après refroidissement)..	7 jours	0,0172

Il existe pour chaque température une altération limite qui croît quand la température s'élève, et qui tend à reprendre la même valeur, chaque fois qu'on ramène le liquide aux mêmes conditions. Ce sont bien les caractères d'un phénomène réversible.

La décomposition de ces acétates présente cependant une marche très différente de celle des chlorures et des sulfates étudiés plus haut, en ce qui concerne l'influence de la concentration sur le phénomène. Dans ces derniers composés, l'altération va en croissant et tend vers l'unité, à mesure que la concentration diminue. Dans le cas actuel, au contraire, l'altération croît d'abord quand on étend la dissolution, atteint un certain maximum, puis diminue pour des dilutions plus grandes.

Voici les résultats fournis par une série de dissolutions d'acétate de zinc de concentrations décroissantes, que l'on a maintenues à la température 100° assez longtemps pour les amener à leur état d'équilibre :

Concentrations (sel anhydre).	R_0, résistances initiales.	R, résistances après échauffement à 100°.	$\frac{R - R_0}{R_0}$.
$\frac{1}{13,70}$ ($\frac{1}{1,26}$ d'équivalent)..	1277	1278	0,0008 (1)
$\frac{1}{105,2}$ ($\frac{1}{9,67}$ d'équivalent)..	4166	4225	0,0142
$\frac{1}{600}$ ($\frac{1}{55,2}$ d'équivalent)...	16900	17670	0,0456
$\frac{1}{6422}$ ($\frac{1}{591}$ d'équivalent)...	147200	152200	0,0340
$\frac{1}{16977}$ ($\frac{1}{1562}$ d'équivalent)..	311400	319100	0,0250

La variation relative de résistance passe par un maximum pour la concentration $\frac{1}{600}$ et décroît ensuite.

(1) Négligeable.

Acétate de cuivre. — Les phénomènes présentés par l'acétate de cuivre sont identiques à ceux que nous venons d'exposer relativement à l'acétate de zinc, avec cette différence cependant que les altérations varient pour l'acétate de cuivre entre des limites beaucoup plus étendues.

Le Tableau suivant contient les résultats relatifs à une même dissolution :

CONCENTRATION : $\frac{1}{528,8}$ D'ÉQUIVALENT PAR LITRE.

Températures.	Temps.	Accroissements de résistance.
15°	49 jours	0,0283
75	62 minutes	0,2102
100	59 »	0,4871
(Après refroidissement)	49 jours	0,0437

Aux faibles concentrations, l'altération diminue encore à mesure que la dilution croît.

Concentrations	R_0, résistances initiales.	R, résistances après échauffement à 100°.	$\frac{R-R_0}{R_0}$.
$\frac{1}{1103}$ ($\frac{1}{99,8}$ d'équivalent par litre)	40810	65820	0,6126
$\frac{2}{5844}$ ($\frac{1}{528,8}$ d'équivalent)	155600	231400	0,4871
$\frac{1}{8690}$ ($\frac{1}{786,4}$ d'équivalent)	211600	301100	0,4230

Acétate de plomb. — Ce sel est plus stable que les précédents. Il éprouve cependant à la température de 100° un commencement de décomposition réversible.

En résumé, les acétates étudiés subissent, avant toute précipitation, une altération réversible, avec production de sels basiques. Mais ils s'écartent des chlorures et des sulfates étudiés plus haut par l'influence très différente de la concentration. L'explication théorique suivante permettrait d'interpréter cette différence.

Les chlorures dissous donnent naissance, par leur décomposition, à un acide libre et à un hydroxyde ou hydroxychlorure, c'est-à-dire que le phénomène se réduit à la substitution, une ou plusieurs fois, du groupe HO^2 à Cl, si l'on adopte la notation par équivalents, ce qui est ici indifférent. Dans le perchlorure de fer

Fe^2Cl^3, par exemple, cette substitution peut s'effectuer une, deux ou trois fois, en donnant d'abord un hydroxychlorure, finalement un hydroxyde.

De même, dans les sulfates, tels que le sulfate ferrique

$$Fe^4(S^2O^8)^3,$$

le radical acide bibasique S^2O^8 peut être remplacé une, deux ou trois fois par le groupe $(HO^2)^2$, avec élimination d'acide hydraté libre.

Mais il n'intervient toujours dans la réaction directe qu'une molécule du composé polyacide primitif agissant sur l'eau ambiante.

Cette manière d'interpréter la réaction est d'accord avec ce fait, que l'altération tend à devenir plus complète à une température donnée, à mesure que la dilution croît indéfiniment. Il suffit en effet, pour que la décomposition d'une molécule de sel neutre soit possible, qu'elle se trouve en contact avec une ou plusieurs molécules d'eau, et cette condition est toujours réalisée, puisque l'eau est en grand excès par rapport au sel. Au contraire, la réaction inverse qui limite la première ne peut se produire que si une molécule du composé formé rencontre dans le liquide une ou plusieurs molécules d'acide libre. Cette dernière rencontre sera d'autant plus rare que la dissolution sera plus étendue, puisque les produits de la décomposition seront disséminés dans une masse d'eau croissante. Il en résulte que la limite d'altération doit croître sans cesse et tendre vers l'unité, à mesure que la concentration diminue, et c'est en effet à ce résultat que conduisent les expériences.

Les phénomènes sont tout différents quand il s'agit des acétates de cuivre ou de zinc. La molécule de sel neutre ne contenant qu'un seul équivalent d'acide, la substitution de HO^2 au radical $C^4H^3O^4$ ne peut avoir lieu qu'une fois. Mais il résulte des expériences de M. Berthelot qu'il se forme dans la liqueur un acétate basique capable de donner lieu à un précipité par une modification nouvelle. L'hydroxyde ne se forme donc pas isolément dans la liqueur. Il s'unit à une ou plusieurs autres molécules d'acétate neutre pour donner l'acétate basique, de sorte que la réaction

totale peut s'exprimer par une équation de la forme

$$(m+n)(\mathrm{Zn\,C^4H^3O^4}) + n\mathrm{H^2O^2} = \underbrace{n\mathrm{C^4H^4O^4}}_{\text{Acide libre.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix} n\mathrm{Zn\,HO^2}, \\ m\mathrm{Zn\,C^4H^3O^4} \end{matrix}\right\}}_{\text{Sel basique.}}.$$

La somme $m+n$ étant au moins égale à 2, cette réaction exige le concours simultané de *plusieurs* molécules d'acétate neutre.

Tant que le sel sera relativement abondant dans le liquide, la réaction pourra être favorisée par l'addition d'eau ; mais, quand la dilution sera très grande, la rencontre des molécules d'acétate neutre deviendra moins fréquente et l'altération tendra à s'atténuer. Elle cessera tout à fait, si la dilution devient assez grande pour que le nombre des molécules de sel neutre mises en présence soit inférieur à $m+n$. On doit donc observer un maximum d'altération pour une certaine concentration, conformément au résultat de l'expérience. Mais je me hâte d'ajouter que ce résultat ne serait en rien compromis, si ces vues théoriques se trouvaient inexactes.

SUR LA PÉRIODE VARIABLE D'UN COURANT DANS LE CIRCUIT D'UN ÉLECTRO-AIMANT DE FARADAY (1);

PAR M. A. LEDUC.

On sait, depuis Faraday, qu'un courant lancé dans le circuit d'un fort électro-aimant croît avec une lenteur telle qu'il est facile d'en suivre l'établissement, soit en observant la rotation progressive du plan de polarisation dans les expériences classiques que l'on répète au moyen de l'électro-aimant de Faraday, soit en plaçant sur le circuit un galvanomètre apériodique convenable.

Dans le cas simple où l'aimantation peut être considérée comme proportionnelle à l'intensité du courant, c'est-à-dire dans les limites où le coefficient L de self-induction demeure sensiblement

(1) Voir *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 184; 1887 (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 31 janvier 1887).

constant, on est porté à admettre, pour représenter l'intensité du courant à chaque instant de la période variable, la formule établie en toute rigueur dans le cas d'une bobine sans fer

$$(1) \qquad i = \mathrm{I}\left(1 - e^{-\frac{\mathrm{R}}{\mathrm{L}}t}\right),$$

dans laquelle i désigne l'intensité du courant au temps t, I son intensité définitive, et R la résistance totale du circuit.

Posons

$$\frac{1}{n} = 1 - \frac{i}{\mathrm{I}},$$

et désignons par S la surface totale embrassée par les bobines de l'électro-aimant, par F la valeur moyenne de la force magnétique à leur intérieur, et par m le rapport constant $\frac{\mathrm{F}}{\mathrm{I}}$. La formule (1) peut alors s'écrire

$$(2) \qquad t = \frac{\mathrm{S}m}{\mathrm{R}} \mathcal{L} n.$$

Or cette formule n'est jamais vérifiée d'une manière satisfaisante en ce qui concerne le gros électro-aimant de Faraday dont nous avons fait usage maintes fois.

Si l'on donne à n une certaine valeur fixe, et si l'on fait varier proportionnellement la force électromotrice E de la pile et la résistance R, on voit que, d'après cette formule (2), le temps t doit varier en raison inverse de R. Cette conséquence ne se trouve à peu près vérifiée que pour $n = 4$ environ. Ainsi, pour doubler la valeur de t avec $n = 100$, il a fallu tripler dans un cas et quadrupler dans un autre la résistance totale du circuit.

Pour bien comprendre à quoi tiennent les écarts considérables constatés entre les résultats d'expériences et ceux que l'on déduit de la formule ci-dessus, il est bon de faire ressortir les restrictions que l'on est obligé de faire en établissant cette dernière.

Si l'on désigne par φ le flux de force total qui traverse le circuit au temps t, $(\Phi = \mathrm{SF})$, il est clair que la force électromotrice de l'extra-courant de fermeture est à cet instant $\frac{d\varphi}{dt}$. Si donc nous ne tenons pas compte des *courants induits dans les noyaux de fer* des bobines (courants qui seraient sans doute négligeables, en

effet, si les noyaux étaient en fils de fer isolés), nous pouvons écrire l'équation différentielle suivante

$$\mathrm{E}\,i\,dt = \mathrm{R}\,i^2\,dt + \frac{d\varphi}{dt}\,i\,dt$$

ou

$$(\mathrm{E} - \mathrm{R}i)\,dt = d\varphi. \tag{3}$$

L'intégration de cette équation exige que l'on connaisse l'expression de φ en fonction de i. Cette intégration ne sera possible d'ailleurs que dans quelques cas simples.

Admettons provisoirement qu'il n'y ait pas de *retard dans l'aimantation,* c'est-à-dire que le flux de force ait à chaque instant la valeur qu'il prendrait à l'état permanent sous l'influence du courant d'intensité i qui circule actuellement dans les bobines. L'expérience nous a montré (¹) que, pour des valeurs de I inférieures à 3 ampères, on peut représenter à 1 ou 2 pour 100 près la valeur du champ entre les surfaces polaires par la formule simple

$$\mathrm{F} = m\mathrm{I} \tag{4}$$

et, pour des valeurs plus grandes de la force magnétisante, par la formule de M. Frœlich

$$\mathrm{F} = \frac{m\mathrm{I}}{1 + \mu\mathrm{I}}, \tag{5}$$

à la condition que la distance des surfaces polaires ne dépasse pas 1^{cm}.

Adopter cette dernière formule, dont la précédente n'est qu'un cas particulier ($\mu = 0$), c'est admettre encore que, pour $\mathrm{I} = 0$, on a

$$\varphi = 0,$$

c'est-à-dire qu'*il n'y a pas de magnétisme rémanent.*

Grâce aux trois hypothèses que nous venons de faire, notre équation (3) devient

$$(\mathrm{E} - \mathrm{R}i)\,dt = d\left(\frac{\mathrm{S}mi}{1 + \mu i}\right)$$

(¹) Voir *Journal de Physique, loc. cit.; Comptes rendus,* 15 novembre 1886.

ou

$$(6) \qquad \frac{1}{Sm}\,dt = \frac{di}{(E - Ri)(1 + \mu i)^2}.$$

Cette équation, intégrée entre o et t, donne

$$(7) \qquad t = A\,\mathcal{L}[n + \mu I(n-1)] + BF_i.$$

Si l'on pose

$$F_i = \frac{mi}{1 + \mu i},$$

$$A = \frac{Sm}{R(1 + \mu I)^2} \qquad \text{et} \qquad B = \frac{S\mu}{R(1 + \mu I)}.$$

Dans le cas particulier où $\mu = 0$ on retrouve bien la formule (2).

Considérons maintenant le renversement du courant effectué au moyen d'un commutateur, tel que la résistance R du circuit de l'électro-aimant ne soit pas sensiblement altérée pendant la manipulation. Il suffira, pour obtenir la formule représentative de l'état variable, d'intégrer le deuxième membre de l'équation (6) entre $-I$ et $+i$, ce qui donne

$$(8) \quad t = \frac{Sm}{R(1 + \mu I)^2}\,L\,\frac{2}{1 + \mu I}[n + \mu I(n-1)] + \frac{S\mu m^2}{R(1 - \mu^2 I^2)}\,\frac{I + i}{1 + \mu I}$$

et, dans le cas particulier où $\mu = 0$,

$$(9) \qquad t = \frac{Sm}{R}\,\mathcal{L}\,2n.$$

L'équation (9) exprime que les extra-courants de rupture et de fermeture se superposent et ont à chaque instant la même intensité, bien que celui de fermeture ne commence qu'au moment où le courant change effectivement de direction, c'est-à-dire un certain temps après la manipulation.

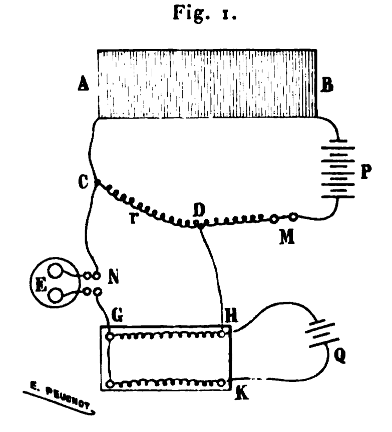
Les seconds membres des équations (2) et (9) ne diffèrent que par une constante. Les courbes qu'elles représentent sont donc parallèles, tandis que les courbes expérimentales qui leur correspondent ne le sont pas.

Il ne faut pas perdre de vue que les formules relatives au renversement du courant reposent, comme les précédentes, sur nos

deux premières hypothèses. Elles sont, du moins en apparence, indépendantes de la force coercitive. La confrontation de ces formules avec les données expérimentales, très intéressantes en elles-mêmes, aura l'avantage de nous montrer jusqu'à quel point ces hypothèses sont bien fondées.

Expériences. — Le courant de la pile P (*fig.* 1) est lancé

Fig. 1.



dans le circuit de l'électro-aimant AB, ou bien est inversé au moyen d'un manipulateur M. La différence de potentiel e produite entre les points C et D, séparés par une résistance $r (e = ir)$, peut être compensée par une différence égale obtenue au moyen d'une pile de Daniell Q et d'une boîte de résistances étalonnées. Un électromètre capillaire E, que l'on peut intercaler à un moment donné dans la branche CG (toujours ouverte) au moyen d'un second manipulateur N, permet de constater que la compensation est obtenue exactement. On arrive à ce résultat après quelques tâtonnements, en modifiant peu à peu la résistance GH.

Il est alors facile de suivre de demi-seconde en demi-seconde, par exemple, l'établissement du courant. Il suffit, en effet, de compter successivement à l'aide d'un métronome une, deux, trois, etc. demi-secondes, à partir du moment où l'on a lancé ou renversé le courant, et d'obtenir au bout de ce temps l'équilibre momentané de l'électromètre.

J'ai fait ainsi un grand nombre d'expériences sur notre électro-

aimant de Faraday et modifié successivement la distance des surfaces polaires, l'intensité du courant et la résistance totale R.

Considérons, par exemple, le cas où les surfaces polaires sont distantes de $0^{cm},5$, et où le courant I produit par 2 éléments de Bunsen vaut environ $1^{amp},65$ ($R = 2^{ohms},4$ environ).

Des expériences directes m'ont montré que la valeur du champ en son milieu est bien représentée en pareil cas par la formule

$$F = mI, \tag{4}$$

avec $m = 26300$ (système C.G.S.).

J'ai été conduit d'ailleurs à admettre pour la surface S la valeur $96\,000^{cmq}$.

D'après ces données, l'établissement du courant serait représenté par la formule

$$t = 1{,}05\,\mathcal{L}n,$$

qui correspond à la courbe A de la *fig.* 2.

Fig. 2.

Notre électro-aimant n'est pas dépourvu de force coercitive. Il importe donc de lancer le courant toujours dans la même direction ou bien alternativement en sens contraires. Dans le premier cas, le magnétisme rémanent favorise l'établissement du courant; il s'y oppose dans le second. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes B et C. La courbe unique que l'on obtiendrait si le fer de l'électro-aimant était parfaitement doux serait évidemment intermédiaire entre B et C.

On voit sur la *fig.* 2 que cette courbe moyenne, que nous appellerons D, s'élève d'abord beaucoup plus vite que la courbe calculée A, coupe celle-ci en un point qui correspond à peu près à $n = 4$ $\left(\text{soit } \frac{i}{\text{I}} = 0,75\right)$ et reste ensuite au-dessous d'elle.

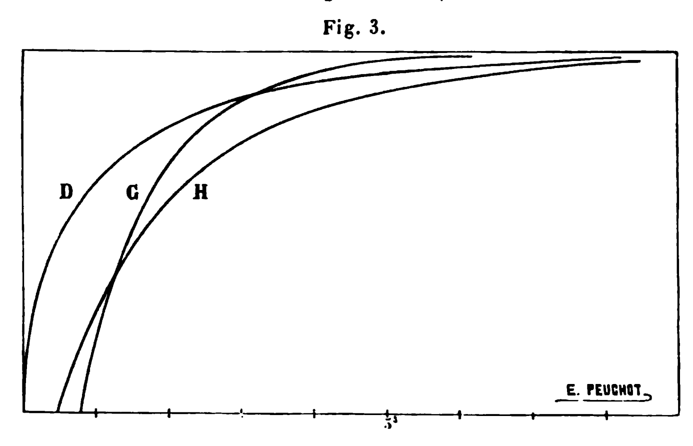
Ce résultat s'explique très bien par l'existence d'un retard dans l'aimantation, dont on peut voir la cause dans les courants induits qui se développent dans le fer et qui tendent en effet à gêner l'aimantation. La pile n'effectue pas dès le début tout le travail de l'aimantation que nous l'avons supposée opérer, de sorte que le courant prend une certaine avance, qu'il perd bientôt parce qu'il doit produire à chaque instant un travail en quelque sorte arriéré, supérieur à notre estimation $\left(\text{ce travail est proportionnel à } \frac{d\varphi}{dt} \text{ qui décroît sans cesse}\right)$.

Les mêmes observations s'appliquent au renversement du courant. Les courbes de la *fig.* 3 représentent, l'une (G) la formule

$$t = 1,05 \,\text{ℒ}\, 2n,$$

l'autre (H) les résultats de l'expérience.

Fig. 3.



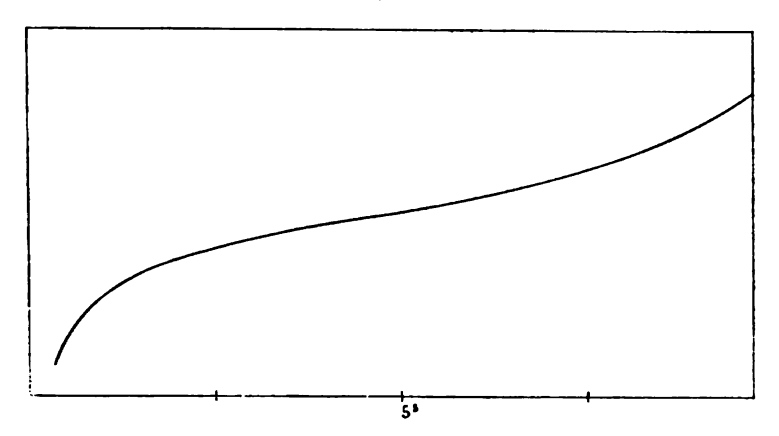
On voit qu'il y a entre elles le même rapport qu'entre les courbes A et D de la *fig.* 2.

Résultats généraux. — Toutes les fois que les pièces polaires sont séparées par une couche d'air, les courbes expérimentales

affectent, comme nous venons de le voir, la même forme que les courbes calculées. Il en est encore ainsi lorsque les pièces polaires sont au contact pour les courbes obtenues en lançant le courant toujours dans le même sens; mais les courbes qui représentent soit l'établissement du courant avec changement de sens, soit le renversement de ce courant au moyen d'un commutateur convenable, ont un tout autre aspect. Elles se composent de deux parties qui sont bien représentées par deux équations de la forme

$$t = A\mathcal{L}n \pm \theta,$$

Fig. 4.



raccordées par une courbe à double inflexion. Cette forme très remarquable doit être, selon toute apparence, en rapport intime avec la valeur très considérable du magnétisme rémanent que l'on constate en pareil cas. On suivra aisément sur le Tableau suivant la marche d'une expérience relative au renversement d'un courant égal à $1^{amp},7$ (fourni par 2 éléments de Bunsen).

t.	$\frac{i}{I}$.	$\frac{\log n}{t+3,2}$.	t.	$\frac{i}{I}$.	$\frac{\log n}{t-7,5}$.
0,5...	0,162	»	7...	0,595	»
1.....	0,277	0,0335	8...	0,658	»
2.....	0,366	0,0380	9...	0,741	»
3.....	0,417	0,0378	10...	0,868	0,335
4.....	0,465	0,0377	11...	0,931	0,337
5.....	0,511	0,0379	12...	0,967	0,334
6.....	0,550	0,0377	13...	0,985	0,335

Cette même expérience est traduite par la *fig.* 4.

Citons encore une expérience relative au renversement du courant fourni par 4 éléments de Bunsen ($I = 3^{amp},04$) et dans laquelle les surfaces polaires étaient distantes de $0^{cm},5$. La courbe expérimentale peut encore se décomposer en 2 parties qui sont bien représentées par deux équations de la forme

$$t = A \mathcal{L} n \pm \theta,$$

raccordées cette fois sans inflexion :

t.	$\frac{i}{I}$.	$\log n$.	$\frac{\log n}{t - 0,4}$.	$\frac{\log n}{t + 0,2}$.
0,5	0,064	0,0287	0,287	»
1	0,348	0,1858	0,309	»
1,5	0,522	0,3206	0,291	»
2	0,655	0,4622	0,289	0,210
3	0,799	0,6968	0,267	0,217
4	0,879	0,9172	»	0,218
5	0,918	1,0862	»	0,209
6	0,950	1,3010	»	0,210
7	0,969	1,5086	»	0,210
8	0,981	1,7213	»	0,210

Nous allons indiquer, en terminant, sous forme de Tableau, comment a varié, avec la distance D des surfaces polaires et le nombre N des éléments de Bunsen qui servaient à produire le courant, le temps t nécessaire au rétablissement du courant à 1 pour 100 près, après renversement (la résistance extérieure à la pile est constante et égale à $2^{ohms},2$ environ).

	N =	1.	2.	4.	8.
	I =	$0^{amp},87$.	$1^{amp},7$.	$3^{amp},1$.	$5^{amp},2$.
D =	0^{cm}	29^{s}	$13^{s},53$	$7^{s},43$	$4^{s},50$
	0,25	»	15,30	»	»
	0,5	»	11,08	9,32	4,93
	1	»	7,74	7,70	5,30
	2	»	5,87	5,56	4,88
	4	»	»	4,1	4,00
	40	»	»	2,8	»

On remarquera que cette durée t est, en général, plus grande lorsque les pièces polaires sont rapprochées que lorsqu'elles sont

très éloignées, mais qu'elle présente un maximum très net pour une distance d'autant plus petite que le courant est lui-même plus faible, et qu'elle diminue d'ailleurs, pour une même distance D, à mesure que l'on augmente l'intensité I du courant.

———

R. v. HELMHOLTZ. — Die Aenderung des Gefrierpunktes berechnet aus der Dampfspannung des Eises (Variation du point de congélation, calculée au moyen de la tension de vapeur de la glace); *Wied. Ann.*, t. XXX, p. 401; 1887.

Soient, pour une substance donnée et à une température déterminée T,

P la pression sous laquelle la fusion est réversible;
F et F' les tensions maxima de la vapeur émise par le corps à l'état liquide et à l'état solide;
v le volume spécifique de la vapeur sous la pression F;
u et u' les volumes spécifiques respectifs à l'état liquide sous la pression F et à l'état solide sous la pression F';
u'' et u''' les volumes spécifiques à l'état liquide et à l'état solide sous la pression P.

Pour obtenir une relation entre P, F et F', M. R. von Helmholtz emploie la même méthode que M. Moutier, c'est-à-dire considère un cycle isotherme réversible composé des transformations suivantes.

Le corps, pris à l'état solide sous la pression P, est d'abord fondu sous cette pression; le liquide passe ensuite de la pression P à la pression F, puis se vaporise sous la pression F; la vapeur est amenée de F à F' et condensée à l'état solide; enfin le solide revient de F' à P.

En exprimant que le travail extérieur est nul et, appliquant à la vapeur la loi de Mariotte entre les pressions F et F', on arrive à l'équation suivante, dans laquelle R désigne la constante $\frac{pv}{T}$:

$$(1)\quad RT\log\frac{F}{F'} = \frac{P}{2}(u' - u + u''' - u'') + \frac{F}{2}(u - u'') - \frac{F'}{2}(u' - u''').$$

Dans le voisinage du point de fusion normal, cette équation

peut être réduite à

$$(\mathrm{P}-\mathrm{F}')(u'-u)=(\mathrm{F}-\mathrm{F}')(v-u).$$

Cette dernière équation, identique à celle qui a été obtenue par M. Moutier, peut encore se mettre sous la forme

$$\left(\frac{d\mathrm{P}}{d\mathrm{T}}-\frac{d\mathrm{F}'}{d\mathrm{T}}\right)(u'-u)=\left(\frac{d\mathrm{F}}{d\mathrm{T}}-\frac{d\mathrm{F}'}{d\mathrm{T}}\right)(v-u).$$

Or, G. Kirchhoff a établi, d'autre part, la relation suivante :

$$\frac{d\mathrm{F}'}{d\mathrm{T}}-\frac{d\mathrm{F}}{d\mathrm{T}}=\frac{\mathrm{E}l}{\mathrm{T}_0(v-u)},$$

E désignant l'équivalent mécanique de la chaleur, l la chaleur latente de fusion et T_0 la température du triple point.

En réunissant ces deux équations fondamentales, on a

$$(2)\qquad \frac{\mathrm{E}l}{\mathrm{T}_0(v-u)}=\left(\frac{d\mathrm{P}}{d\mathrm{T}}-\frac{d\mathrm{F}'}{d\mathrm{T}}\right)\frac{u-u'}{v-u}=\frac{d\mathrm{F}'}{d\mathrm{T}}-\frac{d\mathrm{F}}{d\mathrm{T}}.$$

Les divers cas qui peuvent se présenter sont les suivants :

1° P augmente quand la température s'élève et varie plus rapidement que les tensions de vapeur;

2° P augmente quand la température s'élève, mais moins rapidement que les tensions de vapeur;

3° P diminue quand la température s'élève (cas de l'eau).

Mais, dans tous les cas, comme le montre l'équation de Kirchhoff, F′ doit être plus petit que F, ce qui est d'accord avec tous les faits connus.

La double équation (2) est susceptible d'une vérification assez précise, grâce aux nombreuses données que l'on possède sur l'eau.

Le calcul du *premier membre*, quand on y fait

$$\mathrm{E}=424,\qquad l=79{,}25,\qquad \mathrm{T}_0=273,\qquad v=205480000\qquad u=1000,$$

donne

$$0{,}0451,$$

Dans le *deuxième membre*, on peut négliger $\frac{d\mathrm{F}'}{d\mathrm{T}}$ devant $\frac{d\mathrm{P}}{d\mathrm{T}}$;

$u' = 1090,68$ d'après Bunsen; pour $\frac{dP}{dT}$, sir Will. Thomson a trouvé 123^{atm} et Dewar 139.

Le premier membre donne........	0,0460
Le second » »	0,0413
Moyenne	0,044

Le *troisième membre* est le moins bien déterminé; les expériences de MM. Ramsay et Young conduisent au nombre

$$0,0528;$$

celles de M. Fischer donnent

$$0,0465;$$

mais, étant donnée la difficulté de ce genre de recherches, la concordance doit sembler satisfaisante.

On peut maintenant se proposer d'utiliser l'équation (1) pour la détermination de P, toujours en se bornant à l'eau; mais, auparavant, l'auteur croit devoir reprendre la détermination de F' à l'aide d'une méthode fondée sur la relation

$$\lambda = AT v \frac{dF}{dT},$$

et appliquée déjà, mais d'une manière imparfaite, par Ramsay et Young.

Il obtient les résultats suivants :

Températures en degrés centigrades.	F d'après les expériences de Regnault revisées par Broch.	F'.
°	mm	mm
0............	4,569	4,569
— 1............	4,249	4,209
— 2............	3,950	3,875
— 3............	3,669	3,565
— 4............	3,406	3,278
— 5............	3,160	3,012
— 6............	2,930	2,766
— 7............	2,715	2,538
— 8............	2,514	2,328
— 9............	2,327	2,134
—10............	2,151	1,954

L'équation (1) donne alors pour P les valeurs suivantes :

°	atm
— 1	131,5
— 5	655,6
—10	1309,0

La dernière Partie du Mémoire de M. R. von Helmholtz est consacrée à l'examen de la loi énoncée par M. Kolacek et en vertu de laquelle une dissolution saline commencerait à se congeler à la température à laquelle la tension de la vapeur émise par la dissolution serait égale à la tension de la vapeur émise par la glace pure. Les résultats précédents permettent de se rendre compte de la valeur de cette proposition : la comparaison des données ne permet pas de conclure à une vérification très satisfaisante, mais donne lieu à quelques remarques intéressantes qu'on trouvera dans le Mémoire original. CH. RIVIÈRE.

F. MELDE. — Akustische Experimentaluntersuchungen (Recherches expérimentales d'acoustique) ; *Wied. Ann.*, t. XXX, p. 161; 1887.

M. Melde publie de nouvelles expériences sur la vibration des vases dits *de révolution* qui contiennent un liquide susceptible de vibrer par résonance. Une petite verge fixée normalement à la paroi du vase lui communique les vibrations qu'on excite, en la frottant longitudinalement.

En pareil cas, la surface du liquide présente des lignes nodales qui forment une sorte d'étoile régulière. M. Melde relève la position de ces lignes en collant à la partie supérieure du vase et à l'intérieur une bande étroite de papier sur laquelle vient affleurer la surface du liquide en repos. Il évite la production en gouttelettes du liquide vibrant en remplissant le vase d'une dissolution étendue de gomme ou de gélatine, et il la colore par l'addition d'un peu d'acide picrique ou de rouge d'aniline.

Lorsque le vase rend un son unique et intense, la surface du liquide dessine sur le papier une courbe sinueuse qui permet de reconnaître la place des nœuds.

On peut encore remplir le vase d'eau pure que l'on recouvre d'une couche très mince de pétrole. Lors de la vibration on voit se former une étoile très nette.

Les mouvements tourbillonnants du liquide mis en vibration sont rendus visibles à l'aide de poussières fines, telles que le lycopode ou le minium, que l'on répand à la surface. M. Melde cherche ensuite ce qui se passe si l'on introduit dans le vase qui est mis en vibration un second vase cylindrique, vide ou plein de liquide.

Le résultat le plus intéressant de ses expériences est que le premier vase cesse de vibrer si le second est plein de sable et ne peut vibrer lui-même. Ce dernier est soutenu par un trépied en fil de fer, et la distance des parois des deux vases est de 15^{mm}.

On peut généraliser cette expérience; une plaque de laiton placée dans une cuvette pleine d'eau et soutenue à une distance du fond égale à 1^{cm} ne vibre plus si le fond repose directement sur une table. La mise en vibration est facile si l'on isole le fond, en le faisant reposer sur la table par quatre points, ou, encore, si on en éloigne la plaque.

Reprenons les deux vases cylindriques, concentriques, pleins d'eau. S'ils ont deux harmoniques à l'unisson, l'un répondant, par exemple, à six nœuds, l'autre à dix, le mouvement vibratoire excité dans l'un d'eux détermine aussitôt la vibration de l'autre, et les deux figures nodales se forment respectivement dans chacun d'eux. On s'assure de la réalité de l'unisson, en fixant successivement sur chaque vase un fil métallique qui vibre alors à la manière d'une verge. La division de cette verge en fuseaux séparés par des nœuds est identiquement la même sur l'un et l'autre vase.

Si le vase intérieur est dans une position excentrique au premier, la communication du mouvement vibratoire de l'un à l'autre, au travers du liquide, s'affaiblit, si on la compare à ce qu'elle est dans le cas précédent. Les deux vases vibrent encore à l'unisson.

Le cylindre intérieur peut prendre deux modes différents de vibrations pour un harmonique d'un ordre déterminé. Par exemple, on observe six lignes nodales à la surface du vase qui le remplit : 1° si on le fait vibrer directement, il fait alors 101 vibrations; 2° si l'on excite les vibrations directes du vase extérieur (le nombre des vibrations est alors 121) et si le mouvement vibratoire n'arrive au vase intérieur que par transmission, au travers du liquide.

E. GRIPON.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Philosophical Magazine.

5ᵉ série, t. XXIV; décembre 1887.

A.-A. MICHELSON et E.-W. MORLEY. — *Sur le mouvement relatif de la terre et l'éther lumineux*, p. 449.

A.-A. MICHELSON et E.-W. MORLEY. — *Méthode pour faire de la longueur d'onde de la lumière de la soude l'étalon actuel et pratique de longueur*, p. 463.

H.-H. TURNER. — *Sur la méthode de M. Edgeworth pour réduire les observations relatives à plusieurs quantités*, p. 466.

S.-H. BURBURY. — *Sur la diffusion des gaz. Cas simple de la diffusion*, p. 471.

O. HEAVISIDE. — *Sur les opérateurs de résistance et de conductibilité et leurs dérivés, inductivité et permettivité* (inductance and permittance) *spécialement en connexion avec l'énergie électrique et magnétique*, p. 479.

SIR W. THOMSON. — *Sur l'application de la balance déci-ampère ou milli-ampère à la mesure des forces électromotrices des piles*, p. 514.

Wiedemann's Annalen.

T. XXXII; n° 12, 1887.

G. QUINCKE. — *Apparences anomales dans les liquides diélectriques, et en particulier dans l'huile de colza*, p. 529.

S. ARRHENIUS. — *Conductibilité de l'air phosphorescent*, p. 545.

R. KRUGER. — *Résistance électrique de plaques métalliques minces*, p. 572.

P. DRUDE. — *Lois de la réflexion et de la réfraction de la lumière à la surface de cristaux absorbants*, p. 584.

L. MATTHIESSEN. — *Déplacement des courbes d'interférence de deux systèmes d'ondes circulaires microscopiques dans la couche superficielle d'un liquide*, p. 626.

O.-E. MEYER. — *Évaluation du frottement intérieur d'après la méthode de Coulomb*, p. 642.

F. MELDE. — *Quelques applications des tubes de verre étroits*, p. 659.

S. TANAKA. — *Figures d'interférence sonore; spécialement sur les vibrations des plaques carrées*, p. 670.

G. TAMMANN. — *Influence du mélange de petites quantités de matière étrangère sur les tensions de vapeur*, p. 683.

R. v. KOVESLIGETHY. — *Sur les lois de Draper*, p. 699.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS.

BERTRAND (J.), de l'Académie française, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. — **Thermodynamique.** Un beau vol. grand in-8, avec nombreux tableaux et figures dans le texte; 1887........ 10 fr.

BICHAT, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, et **BLONDLOT**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Nancy. — **Introduction à l'étude de l'Électricité statique.** In-8, avec 64 figures dans le texte; 1885.. 4 fr.

CARNOT (Sadi), ancien Élève de l'École Polytechnique. — **Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance.** In-4, suivi d'une *Notice bibliographique sur Sadi Carnot*, par H. CARNOT, Sénateur, et de *Notes inédites de Sadi Carnot sur les Mathématiques, la Physique et autres sujets.* 2e édition, contenant un beau portrait de Sadi Carnot et un fac-simile; 1878........... 6 fr.

COLSON (R.), Capitaine du Génie. — **Traité élémentaire d'Électricité,** *avec les principales applications.* 2e édition, revue et augmentée. In-18 jésus, avec 91 fig. dans le texte; 1888.................. 3 fr. 75 c.

Lorsqu'on veut aujourd'hui, avec un bagage scientifique datant de quelques années, se mettre au courant de la science électrique actuelle, on se heurte inévitablement à de grosses difficultés, et l'on s'aperçoit bien vite qu'un pas immense a été franchi; le langage n'est plus le même et se ressent de la transformation par laquelle l'électricité a cessé d'être exclusivement théorique pour entrer dans le domaine de la pratique; de nouvelles expressions ont été introduites, des phénomènes dont il était à peine question dans les traités de Physique donnent lieu maintenant à des applications importantes; on est comme perdu dans une région inconnue, au milieu de volts, d'ohms, d'ampères, etc., et d'une profusion de piles primaires et secondaires, de machines, lampes, télégraphes, téléphones, microphones, moteurs et appareils de toutes sortes. Chargé de l'étude et de la construction d'appareils électriques, ainsi que de l'instruction des Officiers auxquels ces appareils sont confiés, l'auteur a reconnu l'utilité de publier un petit Traité ayant pour but d'exposer et de faire comprendre en peu de pages les éléments de l'Électricité et les principes de ses applications les plus importantes; il a eu soin, du reste, d'insister particulièrement sur les notions fondamentales et sur certains points délicats qu'il est essentiel d'approfondir, tels que le potentiel, l'utilisation des sources d'électricité et de leurs circuits, le transport de la force, etc. Cet Ouvrage comprend en outre la description sommaire des appareils depuis employés, avec un nombre suffisant de chiffres destinés à fixer les idées. Mis à la portée de tous, il comble une lacune et est destiné à rendre service à ceux qui, en nombre de plus en plus grand, sont désireux de connaître et de comprendre les merveilles de l'Électricité.

EVERETT, Professeur au Queen's College de Belfast. — **Unités et constantes physiques.** Ouvrage traduit de l'anglais par M. Jules RAYNAUD, docteur ès Sciences, professeur à l'École supérieure de Télégraphie, avec le concours de MM. *Thévenin, de la Touanne* et *Massin*, Sous-Ingénieurs des Télégraphes. In-18 jésus; 1882......................... 4 fr.

JAYS (L.), Professeur de Physique, ancien Météorologiste adjoint de l'Observatoire de Lyon, et ancien chef des travaux de Physique à la Faculté de Médecine de Lyon. — **Problèmes de Physique et de Chimie,** choisis parmi les sujets de compositions proposés dans les concours et par les diverses Facultés dans ces dernières années. In-8, avec figures dans le texte; 1886.................................... 6 fr.

LEMSTRÖM, Professeur de Physique à l'Université d'Helsingfors. — **L'aurore boréale.** *Étude générale des phénomènes produits par les courants électriques de l'atmosphère.* Grand in-8, avec quatorze planches, dont cinq en chromolithographie, et figures dans le texte; 1886.. 6 fr. 50 c.

TABLE DES MATIÈRES.

JANVIER 1888.

13792 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

JOURNAL DE PHYSIQUE

THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER,

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLUARD, ANDRÉ, ANGOT, BAILLAUD, H. BECQUEREL, BENOIT, BERTHELOT, BERTRAND, BICHAT, BLONDLOT, BOURBOUZE, BOUTAN, BRANLY, BRILLOUIN, BRISSE, CAILLETET, CASPARI, CHAUTARD, CROVA, DAGUENET, DAMIEN, DECHARME, DEPREZ, DUFET, DUHEM, DUTER, ÉLIE, FERNET, FOUSSEREAU, GARIEL, GERNEZ, GOUY, GRÉHANT, GUÉBHARD, GRIPON, JOUBERT, KROUCHKOLL, LEDUC, LEMOINE, LESPIAULT, LIPPMANN, J. MACÉ DE LÉPINAY, MALLARD, MAREY, MARIÉ-DAVY, MAUBAT, MERCADIER, MOUTIER, NEYRENEUF, PELLAT, RAYET, RÉSAL, RIVIÈRE, DE ROMILLY, SARRAU, SEBERT, VIOLLE, WOLF.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VII. — FÉVRIER 1888.

PARIS,

AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,

40, RUE D'ULM, 40.

Toutes les réclamations doivent être adressées à M. Brisse, 55, rue de Bécon, à Courbevoie (Seine).

Par application de la loi du 7 avril 1879, tous les bureaux de poste de France, d'Algérie, de Belgique, de Danemark, de Hollande, d'Italie, de Norvège, de Portugal, de Suède et de Suisse sont autorisés à recevoir les abonnements. Nos lecteurs n'ont qu'à verser la somme de 15 francs au nom de M. Ch.

Le *Journal de Physique théorique et appliquée* paraît chaque mois et forme par an un volume grand in-8 de 36 feuilles, avec figures dans le texte. Les seize premiers volumes, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887 se vendent séparément.......... 15 fr.

Les abonnements sont annuels et partent de janvier.

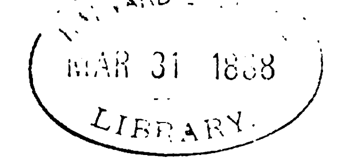
Prix pour un an (12 numéros) :

Paris et pays faisant partie de l'Union postale..........	15 fr.
Autres pays..........	17

On s'abonne dans tous les bureaux de poste, au nom de M. Ch. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

Tout ce qui concerne la rédaction doit être adressé à M. Bouty, rue du Val-de-Grâce, 9.

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé à M. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

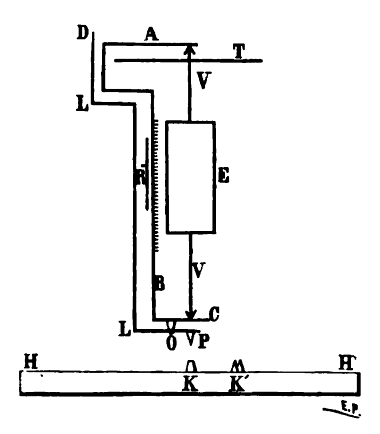


MESURES ABSOLUES EFFECTUÉES AU MOYEN DU SPHÉROMÈTRE;

PAR M. J. MACÉ DE LÉPINAY.

Le sphéromètre, que nous envisagerons uniquement dans ce travail au point de vue des mesures d'épaisseurs, est susceptible d'acquérir une remarquable sensibilité. Avec l'instrument dont j'ai fait principalement usage, et qui est identique à celui que MM. Brunner frères ont récemment construit pour le Bureau international des Poids et Mesures ([1]), en vue des recherches de M. R. Benoît, les lectures consécutives effectuées dans les mêmes conditions ne diffèrent jamais que de deux ou trois dix-millièmes de millimètre. Mais, quelque perfectionné que puisse être cet appareil, il n'en présente pas moins plusieurs causes d'erreur, telles que : inexactitude et irrégularités du pas de la vis micrométrique; inclinaison possible de l'axe de la vis par rapport au plan qui supporte les lames à mesurer; impossibilité de connaître avec exactitude la température de l'instrument, variable pendant la durée même des mesures et, par suite, de tenir compte de sa dilatation.

([1]) Cet appareil devant être décrit en détail dans le *Recueil des Travaux et Mémoires du Bureau international,* je me contenterai d'en indiquer ici le principe : sa disposition générale est donnée schématiquement par la figure ci-dessous.



La vis micrométrique V tourne, en montant ou en descendant dans son écrou immobile E. Une tête élargie T mesure la rotation par rapport à un repère fixe. La vis porte, entre deux pointes, une équerre ABC, qui monte et descend avec elle,

Il faut enfin, à ces causes d'erreur, en joindre une dernière au moins aussi importante, qui n'avait pas été, à ma connaissance, signalée jusqu'ici et qui sera étudiée en détail un peu plus loin.

La méthode que je me propose d'exposer dans ce travail, et qui permet d'éliminer toutes ces causes d'erreur, peut être considérée comme une modification de celle qui a été indiquée en 1879 par M. Mouton (1). Elle repose sur l'emploi d'un nombre suffisant de lames étalonnées en valeur absolue, avec une grande précision.

Étalons. — Quant à la détermination en valeur absolue des épaisseurs de ces lames étalons, sans revenir ici sur un sujet qui a été exposé, en détail, dans un précédent travail (2), je rappellerai que j'ai montré la possibilité de déterminer, avec une précision de $\frac{1}{37000}$ près au moins, les épaisseurs de lames transparentes à faces parallèles, en fonction de la longueur d'onde de la raie D_2. Les plus récentes déterminations de la valeur absolue de cette longueur d'onde (3), très précises et parfaitement concordantes, permettent d'exprimer immédiatement les épaisseurs ainsi mesurées, en fonction des unités métriques. La méthode que j'ai employée à cet effet, plus précise et plus générale que celle des

sans tourner et de la même quantité. Sur celle-ci est tracée une échelle dont les traits viennent passer devant un repère immobile R et indiquent les nombres entiers de tours. A cette équerre est attaché le levier coudé LL, terminé par la pointe P, et qui pivote autour de l'axe O lorsque cette pointe est arrêtée par un obstacle. A l'autre extrémité en D, est un trait qui vient se placer en face d'un nouveau repère pour une position donnée de la pointe; la coïncidence s'observe au moyen d'une loupe; sur le socle lourd et massif, H_1, de l'appareil sont trois pointes K, K', K' dont les extrémités déterminent un plan perpendiculaire à la vis, et sur lesquelles se place le corps à déterminer. La première est fixe; les deux autres, mobiles, peuvent être fixées à diverses distances de la première, de telle sorte qu'elles puissent supporter des lames de dimensions très différentes. La pointe P est d'abord mise en contact avec la pointe K, qui est émoussée et aplatie; puis, après avoir relevé la vis, avec le corps à mesurer. La différence des deux lectures, le trait D étant chaque fois mis en place, donne l'épaisseur suivant la direction PK en tours et fractions de tour. Le pas de la vis est d'environ $\frac{1}{2}$ millimètre et le tambour divisé en 500 parties égales correspondant par suite au micron.

(1) *Journal de Physique*, 2e série, t. VIII, p. 393, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVIII, p. 145; 1879.

(2) *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 405, 1886, et *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X; 1887.

(3) $\lambda_{D_2} = 0^{\mu},58900$ dans l'air à 0°. Voir *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 390, en note.

franges de Fizeau et Foucault proposée par M. Mouton (*loc. cit.*), repose sur l'observation des franges de Talbot que l'on obtient en interceptant la moitié du faisceau lumineux qui sort du collimateur d'un spectromètre au moyen de la lame à faces parallèles que l'on étudie. C'est par cette méthode que j'ai pu déterminer, entre autres, les épaisseurs absolues de trois lames de quartz, parallèles à l'axe, *chacune d'elles étant en double,* de 2^{mm}, 4^{mm} et 6^{mm} d'épaisseur environ. Les dimensions à $0°$ de ces lames, qui nous serviront d'étalons fondamentaux, sont :

$$(L2)_0 \quad \text{ou} \quad (L'2)_0 = 0,200869 \text{ cent.},$$
$$(L4)_0 \quad \text{ou} \quad (L'4)_0 = 0,399731,$$
$$(L6)_0 \quad \text{ou} \quad (L'6)_0 = 0,599352.$$

Ces nombres se rapportent, pour chacune d'elles, à des régions bien déterminées.

Ces six lames permettent déjà, en les superposant au besoin deux à deux, de réaliser toutes les épaisseurs de 2^{mm} en 2^{mm}, jusqu'à 12^{mm} (¹). Pour aller plus loin, et pour utiliser la totalité de la course de la vis de l'instrument (4^{cm}), on dut joindre aux lames de quartz trois étalons secondaires, en crown, à faces parfaitement planes et parallèles (taillés par M. Laurent), de 1^{cm}, 2^{cm} et 3^{cm} d'épaisseur. Leurs dimensions en valeur absolue ont été déterminées, comme on le verra plus loin, au moyen du sphéromètre même, par comparaison avec les étalons de quartz.

Erreur correspondant à la détermination du zéro de l'instrument. — Avant d'aller plus loin, nous devons étudier avec quelques détails la cause d'erreur signalée plus haut, que parais-

(¹) Il est indispensable, dans ce cas, de tenir compte de l'épaisseur de la lame d'air qui reste interposée entre les lames au-dessous du point que vient toucher la pointe du sphéromètre. On y arrive sans peine en observant, sous l'incidence normale, les anneaux de Newton qui prennent naissance entre les lames, et cela, d'abord en lumière blanche, pour reconnaître les numéros d'ordre des anneaux, puis en lumière rouge. On a adopté, pour la dilatation du quartz parallèle à l'axe, la formule établie par M. R. Benoît

$$l_t = l_0(1 + 1,316 \times 10^{-5} t + 1,26 \times 10^{-8} t^2)$$

et, pour le crown, celle établie par M. Fizeau pour le verre à glace de Saint-Gobain, dont la composition est très voisine de celle du crown :

$$l_t = l_0(1 + 7,14 \times 10^{-6} t + 7,9 \times 10^{-9} t^2).$$

sent comporter toutes les mesures effectuées avec un sphéromètre ou, plus généralement, avec un appareil à touche quelconque, tel que le comparateur à levier. Les expériences suivantes la mettent en évidence.

En vue de contrôler l'exactitude et la régularité du pas de la vis micrométrique du sphéromètre, on effectua, au moyen de cet instrument, plusieurs séries de mesures des lames étalons soit isolées, soit superposées. Afin d'éliminer l'influence parfaitement appréciable d'une variation régulière de la température de la vis durant les mesures, les expériences étaient croisées et, par suite, chaque lame mesurée deux fois. Pour la même raison, le zéro de l'instrument (correspondant au contact de la pointe de la vis avec le plan d'acier qui porte les lames) était déterminé avant et après l'interposition de chacune des lames mesurées. Pour chacun des contacts de la vis, soit avec une lame, soit avec le plan d'acier, on effectuait quatre lectures dont on prenait la moyenne.

Les résultats obtenus dans l'une des séries de mesures qui ont été ainsi conduites furent les suivants (température 11°).

	Épaisseurs	
	vraies à 11°.	d'après le sphéromètre.
	mm	mm
L2.............	2,00884	2,0131
L4.............	3,99790	4,0033
L6.............	5,99440	6,0010
L'4 + L'6	9,99230	10,0009

On déduirait de ces nombres les valeurs successives suivantes du double pas de la vis, à 11°.

De 0^mm à 2^mm	0,99788
De 2 à 4............	0,99943
De 4 à 6...........	0,99940
De 6 à 10...........	0,99950

La vis micrométrique semblerait donc, d'après ces résultats, présenter, sur les deux premiers millimètres de sa course, des irrégularités énormes, qui ne se retrouveraient nullement sur les millimètres suivants.

Une pareille anomalie, bien invraisemblable, n'existe certainement pas. J'ai pu, d'une part, en variant les conditions, vérifier la parfaite régularité de la vis entre 2^mm et 12^mm. D'autre part, des

mesures analogues effectuées au moyen soit d'un sphéromètre Perreaux à double levier, soit du sphéromètre Brunner du Bureau international des Poids et Mesures, ont conduit à des résultats en tout semblables.

Je citerai, en particulier, les nombres qui résultent des expériences que M. R. Benoît a bien voulu entreprendre, sur ma demande, au moyen de ce dernier appareil :

	Valeurs du double pas à 14°.
De 0 à 2 (mm)	0,99881
De 2 à 4	0,99981
De 4 à 6	0,99950
De 6 à 10	0,99972

Ces faits, constants et réguliers, indiquent l'existence d'une erreur systématique dont l'origine est vraisemblablement dans la détermination du zéro de l'instrument. Dans cette hypothèse, cette erreur se calcule aisément. Si nous représentons, en effet, par x la valeur moyenne du double pas de la vis à la température de l'expérience et dans l'étendue utilisée, par e l'erreur du point de départ (considérée comme positive lorsque le sphéromètre indique, de ce chef, des épaisseurs trop grandes), nous aurons pour déterminer ces deux inconnues, et en prenant pour point de départ les nombres cités en premier lieu, les quatre équations

$$\begin{aligned} 2,0131x - e &= 2,0088, \\ 4,0033x - e &= 3,9979, \\ 6,0010x - e &= 5,9944, \\ 10,0009x - e &= 9,9923. \end{aligned}$$

On en déduit, par la méthode des moindres carrés,

$$x = 0^{mm},99946 \qquad \text{et} \qquad e = 3^{\mu},25 \text{ (}^1\text{)}.$$

L'erreur de point de départ est donc loin d'être négligeable, car elle peut être plus que décuple des erreurs d'observation.

Dans ce qui précède, nous avons fait toutefois une hypothèse : nous avons admis implicitement que l'erreur du zéro de l'instrument était une constante et était, en particulier, indépendante du

(1) μ désignant le millième de millimètre (micron).

poids des lames ([1]). C'est ce que paraissent établir effectivement les expériences suivantes :

On disposa sur le trépied le plus léger des trois étalons (L 2) et l'on en mesura successivement l'épaisseur en le surchargeant de poids croissants (sous la forme de plaques de laiton rectangulaires présentant une légère entaille pour laisser passer la pointe de la vis). Parmi les résultats obtenus je citerai les suivants :

Poids total.	Épaisseurs apparentes à 15°.
gr	mm
1,7	2,0128
5,1	2,0130
11,2	2,0132
20,0	2,0131

Le fait de la constance de l'erreur de départ, nettement mise en évidence par ces nombres, est importante; car elle légitime tout à la fois le mode de calcul qui a été employé plus haut, et la méthode suivante de mesure.

Méthode générale de mesures absolues. — Il résulte de la discussion qui précède que, pour obtenir l'épaisseur absolue d'une lame quelconque, au moyen d'un sphéromètre, on devra joindre à la mesure de cette dernière deux autres, relatives à deux des lames étalons. Ces dernières mesures auront pour but de déterminer les valeurs *actuelles* des constantes instrumentales x et e. Il est d'ailleurs nécessaire de répéter chaque fois la détermination de ces deux constantes. La valeur de e varie en effet nettement selon l'écartement des trois pointes d'acier qui supportent les

([1]) Cette vérification était d'autant plus nécessaire que l'on peut être tenté d'attribuer les faits en question aux contacts imparfaits soit de la lame avec le plan d'acier, soit de la lame et de la pointe de la vis. Dans ce cas, la première des deux couches d'air qui seraient ainsi interposées doit diminuer d'épaisseur quand la pression augmente. La constance de l'erreur de départ porte à penser que son origine est tout autre et qu'elle doit provenir de la construction même de l'appareil. Elle tient sans doute à ce que le corps à mesurer ne porte pas sur le plan d'acier exactement au même point que la pointe dans la mesure du départ. Or la surface de la pointe mousse peut être ou légèrement concave, ou légèrement convexe (ce qui est plus probable), ou obliquement coupée. Ce qui vient à l'appui de cette manière de voir, c'est ce fait que l'erreur, qui était à l'origine de 6^{μ} environ pour le sphéromètre du Bureau international, s'est trouvée, après retouche de l'instrument, réduite à $1^{\mu},5$ environ.

lames à mesurer. Quant à x, sa valeur dépend non seulement de la température de l'instrument, mais aussi de l'inclinaison possible de la vis, qui peut elle-même ne pas demeurer absolument constante.

Ces trois mesures étant dès lors nécessaires dans tous les cas, il y aura tout avantage à se placer dans les conditions les plus favorables, de manière, en particulier, à éliminer les erreurs provenant des irrégularités possibles de la vis micrométrique. Il suffit, à cet effet, de choisir pour déterminer x et e deux étalons dont les épaisseurs comprennent celle de la lame à mesurer et en soient les plus voisines possibles. L'épaisseur cherchée se calcule dès lors par interpolation, et la détermination du zéro de l'instrument devient dès lors inutile. Si a et b sont les épaisseurs, à la température moyenne à 0° des expériences [1] des lames étalons, x l'épaisseur inconnue de la lame étudiée, et enfin α, β et φ les trois lectures correspondant aux contacts de la vis avec les deux étalons et avec la lame, μ le coefficient moyen de dilatation de 0° à t° de cette dernière, on aura

$$x = \frac{1}{1+\mu t}\left[a + \frac{\varphi-\alpha}{\beta-\alpha}(b-a)\right].$$

Je citerai comme exemple, et en vue de mettre en évidence le degré d'exactitude que l'on peut atteindre, les résultats relatifs à l'un des étalons secondaires, en crown, dont il a été parlé plus haut. Son épaisseur a été mesurée à 1^{mm} de distance des bords et en deux régions diamétralement opposées. Les lames de comparaison ont été L6 d'une part et de l'autre L'6 + L4 superposées. Les nombres inscrits dans le Tableau suivant sont les épaisseurs à 0° :

	$(C1)_0$.	$(C'1)_0$.	Température des expériences.
	mm		°
	9,93655	9,93641	15,9
	9,93689	9,93656	16,4
	9,93622	9,93610	17,3
	9,93684	9,93662	23,5
Moyennes..	9,93662	9,93642	

[1] Afin de connaître cette température avec une exactitude suffisante, les lames étaient placées plusieurs heures d'avance sur un bloc métallique sur lequel était couché le réservoir d'un thermomètre. On ne les en retirait (avec des pinces), que pendant le temps strictement nécessaire pour les mesures.

L'écart maximum de la moyenne est de $0^{\mu},4$ et l'erreur probable d'une détermination, de $0^{\mu},16$ seulement. Il importe toutefois de remarquer que le degré réel d'exactitude obtenu ne peut dépasser le degré d'exactitude avec lequel sont connues les lames étalons, à savoir $\frac{1}{10000}$ environ.

Outre la lame de crown de 1^{cm} dont je viens de parler, j'en ai mesuré de même deux autres, l'une de 2^{cm}, l'autre de 3^{cm}. En superposant convenablement les étalons dont je dispose ainsi, je me trouve actuellement à même d'utiliser pour des mesures absolues, la totalité de la course de la vis du sphéromètre, à savoir 4^{cm}. Je me tiens avec plaisir à la disposition des physiciens qui désireraient connaître les dimensions absolues de lames à faces parallèles ne dépassant pas cette dernière limite.

Je ne saurais terminer ce travail sans exprimer toute ma gratitude à M. R. Benoît, qui a bien voulu m'aider de ses bienveillants conseils et même, à diverses reprises, de son gracieux concours.

SUR LA THÉORIE DES BANDES DE TALBOT;

PAR M. CARIMEY.

Quand on observe un spectre virtuel continu, en recouvrant la moitié de la pupille par une lame mince transparente, d'épaisseur convenable, le spectre paraît sillonné de bandes transversales alternativement brillantes et obscures, qu'on appelle *bandes de Talbot,* du nom du physicien anglais qui les a découvertes. Talbot ne tenta pas de donner une explication complète de ce phénomène, il se borna à attribuer d'une manière générale la production des bandes à l'interférence de deux moitiés du faisceau lumineux, dont l'une avait subi un retard par son passage à travers la lame. Un an après cette remarque de Talbot, en 1838, Brewster signala une particularité curieuse du phénomène : il constata que les bandes n'apparaissent que si la lame transparente retarde la moitié du faisceau qui est située du côté de l'arête du prisme. Si l'on retarde l'autre moitié, les bandes n'apparaissent pas, quels que soient l'épaisseur de la lame et le pouvoir dispersif du prisme. Cette dissymétrie ne permet pas d'accepter l'explication de Talbot :

Brewster se croit obligé, pour rendre compte de la production des bandes, d'attribuer à la lumière une nouvelle propriété, *new polarity*.

Airy rejeta l'explication de Brewster; il fit voir que les bandes de Talbot sont produites par la diffraction de la lumière sur les bords de la pupille.

M. Félix Bernard, en 1864, a montré que, au lieu de recouvrir la moitié de la pupille par une lame mince, on peut faire passer le faisceau, en un point quelconque de son trajet, à travers une fente rectangulaire dont une moitié est recouverte par la lame transparente.

Nous allons supposer, pour faire la théorie du phénomène, que cette fente se trouve placée avant le prisme : c'est la disposition expérimentale habituellement employée. Le problème est donc le suivant :

Un faisceau de lumière parallèle sortant d'un collimateur est limité par une fente rectangulaire dont une moitié est recouverte par une lame transparente; on reçoit ensuite le faisceau sur un prisme, puis sur une lentille achromatique L *il s'agit de déterminer et d'expliquer les apparences qu'on observe dans le plan focal de la lentille.*

On peut regarder l'ouverture rectangulaire comme deux fentes juxtaposées, dont l'une, *celle de droite* par exemple, par rapport à l'observateur situé dans le plan focal, est recouverte par la lame. Supposons d'abord, pour plus de simplicité, que la source lumineuse soit monochromatique; le prisme ne fera que changer la direction commune des rayons lumineux, et dans le plan focal de la lentille L, on aura une image de la fente, qui ne sera pas une image géométrique, mais une *image de diffraction*. Le calcul de l'intensité de cette image se fait sans difficulté : il est analogue à celui qu'on fait dans le cas d'une seule fente; il a été effectué par Airy; M. Joubert a présenté le même calcul d'une manière différente et très simple (¹).

(¹) *Journal de Physique*, 1re série, t. IV, p. 267; 1873.

On trouve que, si l'intensité de la lumière incidente est égale à l'unité, l'intensité dans une direction qui fait un angle θ avec la direction des rayons géométriques émergeant du prisme est donnée par la formule

$$(1) \qquad I = 4l^2 \frac{\sin^2 \frac{\pi l \sin\theta}{\lambda}}{\left(\frac{\pi l \sin\theta}{\lambda}\right)^2} \cos^2 \frac{\pi}{\lambda}[l \sin\theta - (n-1)e].$$

où l est la demi-largeur de la fente, n l'indice de la lame, et e son épaisseur.

Posons, pour simplifier l'écriture,

$$x = \frac{2\pi l \sin\theta}{\lambda} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{2\pi(n-1)e}{\lambda};$$

la formule (1) deviendra

$$(2) \qquad I = 4l^2 \frac{\sin^2 \frac{x}{2}}{\left(\frac{x}{2}\right)^2} \cos^2 \left(\frac{x}{2} - \frac{\delta}{2}\right).$$

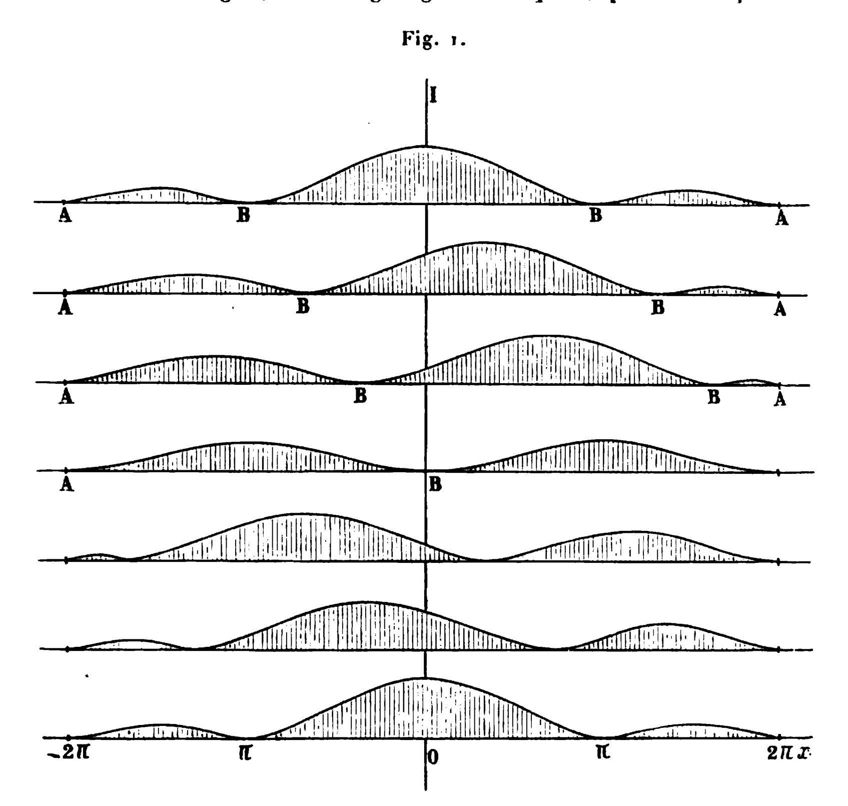
Si l'on opère en lumière monochromatique, comme nous l'avons supposé, la discussion de I ne présente aucune difficulté. Airy a construit des courbes dont les ordonnées représentent les valeurs de I en prenant x comme abscisse, et cela pour des valeurs de δ de $\frac{\pi}{3}$ en $\frac{\pi}{3}$. Voici ces courbes (*fig.* 1).

On les a bornées à $x = 2\pi$ et à $x = -2\pi$; car, en dehors de ces valeurs, l'intensité I devient sensiblement nulle. Les minima nuls A, A, ... correspondent au premier facteur; les autres minima nuls, B, B, ... proviennent du second facteur; on voit qu'ils se déplacent quand δ varie. En définitive, si la source lumineuse est linéaire, on aura pour image de cette source dans le plan focal de la lentille L, non pas une ligne brillante, mais une sorte de traînée lumineuse présentant des bandes obscures, dont la position dépendra de la lame retardatrice; c'est à cette traînée lumineuse que Airy a donné le nom d'*image de diffraction*.

Supposons maintenant que la source soit blanche, au lieu d'être monochromatique; chacune des radiations simples, dont la superposition constitue cette source, donnera à travers la fente

une image de diffraction; toutes ces images, observées sans le secours d'un prisme, resteraient superposées, et l'on aurait une image blanche, bordée de quelques franges de diffraction. Un prisme, placé sur le trajet du faisceau, aura pour effet de séparer toutes ces images; les images *géométriques*, produites par les

Fig. 1.



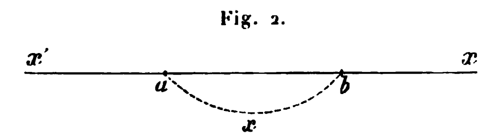
diverses radiations simples, au lieu de rester superposées, seront juxtaposées; les images de diffraction seront bien encore superposées en partie, mais alors on conçoit la possibilité d'avoir un spectre cannelé : il suffira qu'il existe entre le retard dû à la lame et la dispersion du prisme une relation telle que les minima de ces diverses images coïncident.

En général, pour avoir l'éclairement en un point déterminé, il faudra faire la somme des éclairements dus à chacune des images de diffraction qui se superposent en ce point.

Soit donc (*fig.* 2) xx' une droite du plan focal située dans le spectre, et perpendiculaire à la direction commune de la source et de l'arête réfringente du prisme; nous nous proposons d'évaluer l'éclairement d'un point quelconque a de cette ligne.

Un autre point quelconque b de cette ligne sera l'image géométrique d'une certaine radiation ou, ce qui revient au même, le centre de l'image de diffraction de cette radiation; l'intensité

Fig. 2.



lumineuse du point de cette image qui se trouve en a aura pour valeur, en appelant x la distance ab comptée à partir de a positivement dans le sens ax et négativement dans le sens ax'

$$I = 4\,l^2 \frac{\sin^2 \frac{x}{2}}{\left(\frac{x}{2}\right)^2} \cos^2\left(-\frac{x}{2} - \frac{\delta}{2}\right),$$

δ étant le retard correspondant à la radiation donnée.

La quantité de lumière tombant en a et provenant des images de diffraction, dont les centres sont compris dans une bande de largeur dx comprenant le point b, est proportionnelle au nombre de ces images, et par suite à dx; elle sera donc égale, à un facteur constant près, à $I\,dx$, et l'éclairement total au point a aura pour valeur

$$J = \int_{-\alpha}^{+\alpha} I\,dx,$$

2α étant la largeur sensible d'une des images de diffraction. L'expression de I contient deux variables, x et δ : ces deux variables ne sont pas indépendantes; il s'agit d'exprimer δ en fonction de x. Quand on passe d'un point du spectre à un autre, la variation de x et celle de δ dépendent de celle de λ; nous avons déjà fait remarquer qu'à une très petite distance x, de part et d'autre, du centre de chaque image de diffraction, l'intensité de cette image

est sensiblement nulle, à cause du facteur $\frac{\sin^2\frac{x}{2}}{\left(\frac{x}{2}\right)^2}$ qui décroît très rapidement quand x croît; Esselbach en a conclu que, dans un si petit intervalle, on peut admettre que les variations de x et de δ sont proportionnelles à celle de λ, et par suite proportionnelles entre elles; si donc, quand on passe du point a au point b, l'abscisse passe de la valeur zéro à la valeur x, et que δ_0 devienne δ, on aura, d'après l'hypothèse d'Esselbach,

$$\delta - \delta_0 = Cx \qquad \text{ou} \qquad \delta = \delta_0 + Cx,$$

C étant une constante, en portant cette valeur de δ dans l'expression trouvée pour I, on a

$$I = 4l^2 \frac{\sin^2\frac{x}{2}}{\left(\frac{x}{2}\right)^2}\cos^2\left(-\frac{x}{2} - \frac{\delta_0}{2} - \frac{Cx}{2}\right)$$

ou

$$I = 4l^2 \frac{\sin^2\frac{x}{2}}{\left(\frac{x}{2}\right)^2}\cos^2\left[\frac{x}{2}(1+C) + \frac{\delta_0}{2}\right];$$

la quantité totale de lumière au point a sera donc

$$J = 4l^2 \int_{-\alpha}^{+\alpha} \frac{\sin^2\frac{x}{2}}{\left(\frac{x}{2}\right)^2}\cos^2\left[\frac{x}{2}(1+C) + \frac{\delta_0}{2}\right] dx.$$

Cette intégrale est impossible à calculer rigoureusement; Esselbach a tourné la difficulté d'une manière ingénieuse : il fait remarquer que l'intégrale

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} I\,dx$$

peut se calculer sans difficulté; il a remplacé les limites $-\alpha$ et $+\alpha$ par $-\infty$ et $+\infty$: cette modification n'altère pas sensiblement la valeur de l'intégrale, puisque les éléments différentiels que l'on ajoute sont sensiblement nuls, I étant très voisin de zéro pour $x > \alpha$. Reste donc à calculer cette dernière intégrale.

On a

$$\cos^2\left[\frac{x}{2}(1+C)+\frac{\delta_0}{2}\right]=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\cos\delta_0\cos x(1+C)-\frac{1}{2}\sin\delta_0\sin x(1+C).$$

Posant $\frac{x}{2}=z$ et substituant dans J, il vient

$$\begin{aligned}J=4l^2\Bigg[&\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2 z}{z^2}\,dz\\&+\cos\delta_0\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2 z}{z^2}\cos 2z(1+C)\,dz\\&-\sin\delta_0\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2 z}{z^2}\sin 2z(1+C)\,dz\Bigg].\end{aligned}$$

La première intégrale est égale à π, la troisième est nulle; car. pour des valeurs égales et de signes contraires de la variable, l'élément différentiel a des valeurs égales et de signes contraires; pour calculer la deuxième ou

$$M=\cos\delta_0\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2 z}{z^2}\cos 2z(1+C)\,dz,$$

je transforme l'élément différentiel de la manière suivante,

$$\frac{\sin^2 z\cos 2z(1+C)}{z^2}=\left[-\sin^2 z(1+C)+\frac{1}{2}\sin^2 z(2+C)+\frac{1}{2}\sin^2 Cz\right]\frac{1}{z^2}.$$

Portant cette valeur dans l'intégrale M, on voit qu'elle est la somme de trois intégrales qu'il est facile d'évaluer au moyen de la formule suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2(\pm kz)}{z^2}\,dz=+k\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2 u}{u^2}\,du=+k\pi,$$

qu'on obtient en posant $+kz=u$, k étant >0.

Il y a quatre cas à considérer suivant les signes des coefficients de z sous le symbole sinus :

1° $C\geq 0$;
2° $0>C\geq -1$;
3° $-1>C\geq -2$;
4° $-2>C$.

En faisant le calcul dans ces quatre cas, on trouve facilement :

1° $C \geqq 0$: l'intégrale M est nulle, et

$$J = 4l^2\pi;$$

2° $0 > C \geqq -1$: l'intégrale M est égale à $-C\pi$, et

$$J = 4l^2\pi(1 - C\cos\delta_0);$$

3° $-1 > C \geqq -2$: l'intégrale est égale à $\pi(2 + C)$, et

$$J = 4l^2\pi[1 + (2 + C)\cos\delta_0];$$

4° $-2 > C$: l'intégrale est nulle, et

$$J = 4l^2\pi.$$

Dans le premier cas et dans le quatrième, l'éclairement est indépendant de la position du point considéré, puisque J ne dépend pas de δ_0; donc le spectre sera continu : *on ne verra pas de bandes*.

Dans les deux autres cas, J dépend de δ_0 et, par suite, de la position du point a dans le spectre; cette position peut, en effet, être définie par la valeur du retard δ_0 correspondant à la radiation qui a son image géométrique en a; donner δ_0 revient, comme on l'a déjà dit, à donner λ, et un point du spectre ne peut pas être mieux défini que par sa longueur d'onde. Dans ces deux cas donc le spectre présentera des bandes sombres pour les points où

$$\cos\delta_0 = -1,$$

et des bandes brillantes pour ceux où

$$\cos\delta_0 = +1.$$

Les bandes sombres seront tout à fait obscures si $C = -1$; c'est le cas le plus favorable pour les observer. Les bandes brillantes sont donc définies par

$$\delta_0 = 2k\pi = \frac{2\pi(n-1)e}{\lambda},$$

d'où

(3) $$(n-1)e = k\lambda,$$

k étant un entier quelconque. Ces bandes brillantes seraient donc

sensiblement équidistantes dans un spectre de réseau; mais il n'en est pas tout à fait ainsi dans un spectre de prisme. Nous avons, en effet, supposé C constant : ceci n'a lieu que dans une petite partie du spectre; dans cet intervalle seulement, on peut assimiler le spectre prismatique au spectre d'un réseau et, par suite, appliquer la formule (3).

La plus ou moins grande netteté du phénomène dépend de la valeur de C, et les bandes n'existent que si C est négatif. Or C est le rapport entre la variation de δ et celle de x quand on passe d'un point du spectre à un autre; on en conclut immédiatement que δ doit décroître quand x croît. Dans le cas où nous avons fait le calcul, la lame retardatrice étant placée à la droite de l'observateur, x croît vers la droite; c'est donc de ce côté que devra être placé le rouge du spectre pour avoir les bandes, puisque δ croît du rouge au violet.

En faisant le calcul dans les autres cas, on arrive toujours au même résultat : la lame retardatrice doit être placée sur le trajet des rayons qui passent le plus près de l'arête du prisme pour obtenir les bandes.

Telle est l'explication qu'on peut donner du phénomène des bandes de Talbot, et de la dissymétrie en apparence si singulière qu'il présente.

Nous allons indiquer en quelques mots comment on peut se servir de ce phénomène pour obtenir une relation entre les indices d'une substance par rapport à deux raies du spectre, les longueurs d'onde correspondantes, l'épaisseur de la lame employée et le nombre des franges comprises entre les deux raies; nous avons trouvé plus haut la relation

$$(n-1)e = k\lambda;$$

en appliquant cette formule à deux raies λ_1 et λ_2, on a

$$(n_1-1)e = k\lambda_1,$$
$$(n_2-1)e = (k+p)\lambda_2,$$

p étant le nombre de franges compris entre les deux raies de longueurs d'onde λ_1 et λ_2; l'élimination de k donne

$$p = e\left(\frac{n_2-1}{\lambda_2} - \frac{n_1-2}{\lambda_1}\right).$$

Cette formule peut servir à calculer e (¹).

Si l'on a une colonne gazeuse de longueur e, et qu'on la comprime de manière que son indice passe de la valeur n à la valeur n', on verra, pendant la compression, les franges se déplacer; s'il passe p franges sous le réticule de la lunette du spectroscope, pointée sur une raie déterminée du spectre, on aura la relation

$$p\lambda = (n' - n)e,$$

qui fournit la variation de l'indice. Pour de plus amples renseignements sur les dispositifs expérimentaux, on pourra consulter le travail de M. Mascart sur les indices des gaz, paru dans les *Annales de l'École Normale* de 1877.

CALCUL DE LA LARGEUR DES FRANGES DANS L'EXPÉRIENCE DES DEUX MIROIRS;

PAR M. E. BRANLY.

Dans l'expérience des deux miroirs de Fresnel, la distance Z de la $n^{\text{ième}}$ frange à la frange centrale est donnée par la relation

$$Z = n\frac{\lambda}{2}\frac{D}{a} = \delta\frac{D}{a},$$

D distance AC, a intervalle des deux sources virtuelles L′ et L″.

Billet, dans son *Traité d'Optique,* présente deux méthodes pour trouver cette valeur de Z.

Sa première méthode est rigoureuse : c'est d'ailleurs celle de Fresnel (*Œuvres de Fresnel,* t. I, p. 272).

Dans la seconde, il décrit du point P comme centre, avec un rayon PL′, l'arc de cercle L′K, et, négligeant la courbure de L′K, il confond l'arc avec la perpendiculaire abaissée de L′ sur PL″.

On pose alors $L''H = \delta$ et, comme $L''H = L'L'' \sin L''L'H = a \sin\omega$;

(¹) J. Macé de Lépinay, *Sur la mesure en valeur absolue de la longueur d'onde de la raie* D (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 1887).

en désignant, pour abréger, l'angle L″L′H par ω, on a

$$\delta = a \sin\omega.$$

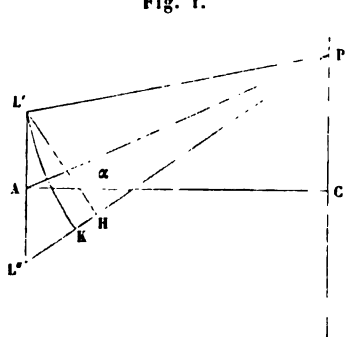
On admet ensuite que l'angle L″L′H est égal à l'angle PAC, et, comme $PC = CA \tang PAC$ ou $CA \sin PAC$, il vient

$$PC = CA \sin\omega,$$

$$Z = \delta \frac{D}{a}.$$

D'après Billet, l'accord des résultats obtenus par les deux méthodes montre que les approximations géométriques de sa seconde méthode sont équivalentes aux approximations algébriques de la méthode de Fresnel.

Fig. 1.



Cette conclusion a pu paraître suffisante à plusieurs auteurs, car cette démonstration, présentée par Billet comme plus simple que l'autre, a été reproduite seule dans plusieurs Traités et Cours de Physique. Il est cependant aisé de reconnaître que deux fautes y sont commises, qui rendent le procédé entièrement incorrect.

En premier lieu, les angles ω et α ne sont pas égaux.

En second lieu, δ est égal à L″K, et L″K ne peut être remplacé par L″H. Pour le montrer rapidement, faisons la figure dans le cas où L′P est parallèle à AC.

L'angle ω est alors rigoureusement égal à L′PL″ et ce dernier angle est égal à la somme des deux angles L′PA (ou PAC) et APL″, c'est-à-dire que ω est alors à peu près égal à 2α.

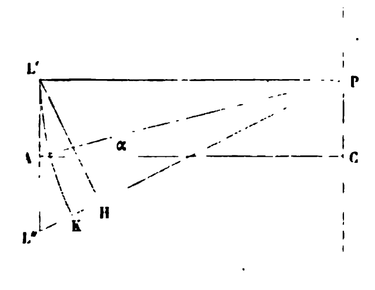
Calculons maintenant δ (pour le même cas particulier) :

$$\delta = \text{L}''\text{H} - \text{KH},$$

$$\text{L}''\text{H} = a \sin\omega = 2a \sin\frac{\omega}{2}\cos\frac{\omega}{2},$$

$$\text{KH} = \text{D}(1 - \cos\omega) = 2\text{D}\sin^2\frac{\omega}{2};$$

Fig. 2.

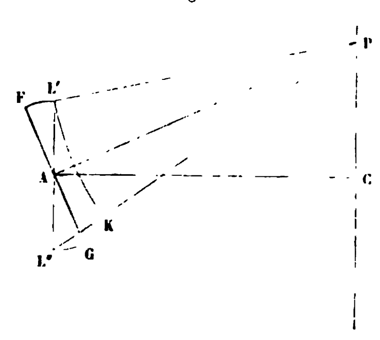


par conséquent,

$$\delta = 2\sin\frac{\omega}{2}\left(a\cos\frac{\omega}{2} - \text{D}\sin\frac{\omega}{2}\right).$$

Il est clair qu'il n'est pas permis de confondre L″H et L″K, c'est-à-dire de négliger $\text{D}\sin\frac{\omega}{2}$ devant $a\cos\frac{\omega}{2}$.

Fig. 3.



On trouve dans la Physique de Pfaundler une variante plus correcte de la même démonstration. Une perpendiculaire à PA est

menée par le milieu de L′L″; les angles FAL′ et GAL″ sont alors exactement égaux à l'angle PAC. On remplace ensuite L″K par L′F + L″G. (L′F et L″G sont des arcs de cercle décrits de A comme centre.)

Comme le résultat trouvé est exact, on peut admettre ici que l'approximation géométrique est légitime, mais rien n'autorise l'auteur à en omettre la preuve.

SUR LA DILATATION THERMIQUE DES LIQUIDES A DIVERSES PRESSIONS;

PAR M. G.-P. GRIMALDI.

DEUXIÈME PARTIE (1).

Avec l'appareil que j'ai déjà décrit, j'ai étudié la dilatation thermique du chloroforme et de l'hydrure d'amyle, à diverses pressions.

Le premier de ces liquides fut convenablement purifié, le second fut obtenu par distillation fractionnée de l'essence de pétrole. Il passait presque entièrement à la distillation entre 30° et 35° et avait pour densité, à 0°, $d_0 = 0,644$.

Résultats. — Dans les Tableaux qui suivent, sont enregistrés les résultats de mes expériences :

Chloroforme.

	Δ.		δ.		
Température.	1m.	15m,50.	1m.	15m,50.	μ.
0°	0,00000	0,00000	0,001217	0,001190	0,000101
20	0,02510	0,02465	0,001296	0,001277	0,000128
40	0,05200	0,05115	0,001405	0,001376	0,000162
60	0,08150	0,07980	0,001544	0,001485	0,000204
80	»	0,11065	»	0,001605	»

(1) Résumé par l'auteur. Voir *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 29.

Hydrure d'amyle.

Température.	Δ. 1m.	Δ. 12m.	Δ. 22m.	δ. 12m.	δ. 22m.	μ.
0°......	0,00000	0,00000	0,00000	0,001538	0,001468	0,000229
20......	0,03238	0,03152	0,03075	0,001659	0,001615	0,000318
40......	»	0,06687	0,06487	0,001881	0,001833	0,000416
60......	»	0,10762	0,10487	0,002180	0,002121	0,000486
80......	»	0,15450	0,15012	0,002554	0,002479	0,000610
100......	»	0,21000	0,20417	0,003005	0,002908	0,000714

Les dilatations Δ ont pu être représentées par des équations de la forme $\Delta = at + bt^2 + ct^3$, dont les coefficients a, b, c, calculés par la méthode de M. Degen, varient, pour chaque liquide, avec la pression. On a tiré de ces équations les coefficients vrais de dilatation δ aux diverses températures et pressions. Dans les calculs des coefficients de compressibilité μ on a choisi pour unité de pressions la pression de 1^m de mercure à 0°. Entre les limites de mes expériences, ces coefficients semblent indépendants de la pression.

Équation de Dupré. — Ainsi qu'on l'a vu dans la première partie de ces recherches, en substituant, dans l'équation

$$(1) \qquad k = \frac{T\alpha V^2}{\beta},$$

les valeurs de α, β et V déterminées expérimentalement pour l'éther, on a des valeurs de k qui, au lieu de rester constantes, croissent avec la température. On obtient un résultat semblable en calculant les valeurs de k pour l'hydrure d'amyle et, dans ce cas, l'accroissement de ces valeurs avec la température est beaucoup plus rapide.

D'après ces résultats, j'ai voulu étudier les calculs que M. Dupré a employés pour établir son équation, et j'ai trouvé qu'il néglige un terme qui, ainsi que je vais le montrer, n'est pas sans influence dans le cas des liquides très dilatables.

En partant du théorème de Carnot, Dupré établit l'équation

$$(2) \qquad A = T\frac{dp}{dt}.$$

T est la température absolue, p la pression, v le volume spécifique et t la température. A désigne ce que Dupré appelle *attraction au contact*, c'est-à-dire « l'attraction qu'exercent entre elles les parties du corps situées d'un côté et de l'autre de la même section plane ». En nous bornant à l'étude des liquides, nous l'appellerons plus proprement *pression intérieure, résultante des actions moléculaires*.

Lorsque l'on établit (2), on admet que le travail extérieur est négligeable relativement au travail intérieur, ce qui est entièrement justifié dans le cas des solides et des liquides.

D'autre part, de l'équation de la Thermodynamique $f(p, v, t) = 0$ on tire

$$(3) \qquad \frac{dp}{dt} = \frac{V_0}{V}\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha}{\beta + \Delta\beta},$$

en appelant Δ la dilatation de l'unité de volume de 0° à t. Dupré néglige le terme $\Delta\beta$ et substitue dans (2) la valeur approchée (¹)

$$(4) \qquad \frac{dp}{dt} = \frac{\alpha}{\beta}.$$

Cette simplification n'est pas justifiée pour les liquides avec lesquels nous avons affaire. Si, au contraire, on substitue, dans l'équation (2), la valeur de $\frac{dp}{dt}$ donnée par (3), on a

$$(5) \qquad A = \frac{T\alpha V_0}{\beta V}.$$

Je vais rechercher maintenant la loi de variation de A avec le volume. Considérons une couche de molécules attirée par la couche inférieure selon une fonction quelconque de la distance entre les deux couches. Si la densité du corps croît, une telle augmentation de la densité, ou du nombre de molécules, a lieu également dans les deux couches. La pression intérieure, qui est la

(¹) De même que Dupré, pour abréger, nous avons employé l'équation (4) dans le calcul des coefficients de tension $\frac{dp}{dt}$ qui sont enregistrés dans la première partie de ces recherches. L'emploi de la formule approchée était alors justifié, parce que l'on n'avait d'autre but que de déterminer le sens de la variation de ces coefficients avec la température et la pression.

résultante des attractions que les molécules des diverses couches exercent entre elles, doit donc être proportionnelle au carré de la densité et, par conséquent, inversement proportionnelle au carré du volume. On aura donc

$$(6) \qquad A = \frac{m}{V^2},$$

où m est une constante.

En désignant par k la valeur de A lorsque $t = 0$ et $V = V_0 = 1$, on tirera des équations (5) et (6)

$$(7) \qquad k = \frac{T\alpha V}{\beta},$$

qui est une équation plus approchée que celle de Dupré.

La vérification expérimentale de l'équation (7) donne des résultats satisfaisants pour l'éther et l'hydrure d'amyle; pour ces liquides, si l'on tient compte de la limite des erreurs, k est sensiblement constant aux diverses températures. Au contraire, dans le chloroforme, les valeurs de k vont nettement en diminuant à mesure que la température croît. L'équation (7) n'est donc pas applicable au chloroforme et, en général, il y a des liquides qui satisfont à l'équation (7) et des liquides qui n'y satisfont pas.

Pour expliquer cette différence, je ferai observer que, en établissant l'équation (7), on a admis implicitement que la pression intérieure est indépendante de la température et dépend seulement du volume; (7) est l'expression dont M. Van der Waals fait usage lorsqu'il établit son équation générale de l'isotherme. M. Clausius a remarqué que l'équation de M. Van der Waals donne des résultats approchés, mais non entièrement exacts, particulièrement aux basses températures, lorsque les gaz s'approchent de l'état liquide. Pour expliquer ces différences, M. Clausius a admis que la pression intérieure doit être fonction non seulement du volume, mais encore de la température. Selon M. Clausius, à cause du groupement temporaire de deux ou plusieurs molécules entre elles, la pression intérieure, à volume constant, doit augmenter lorsque la température s'abaisse. Il est probable que quelque chose d'analogue arrive dans mes expériences. En échauffant le liquide, un nombre plus ou moins grand de molécules peuvent se dissocier en d'autres moins compliquées. Dans ce cas,

V demeurant invariable, A doit diminuer à mesure que la température croît, et l'on doit avoir, en général,

$$(8) \qquad A = \frac{C}{V^2(1+\mu)},$$

où C est une constante et μ une fonction de t, qui croît avec la variable.

Dans ce cas, en désignant par μ_0 et k' les valeurs de μ et de A, lorsque $t = 0$, on aura

$$(9) \qquad k' = \frac{T\alpha V(1+\mu)}{\beta V_0(1+\mu_0)},$$

k' devant rester constante. Cette équation nous démontre que k dans (7) doit aller en décroissant à mesure que la température croît. C'est précisément ce qui arrive pour le chloroforme, et évidemment pour tous les liquides qui, selon M. Pagliani, satisfont à l'équation (1).

Équations de M. de Heen. — Dans son essai de théorie des liquides, M. de Heen admet les deux hypothèses qui suivent :

I. Lorsque, par l'effet de la chaleur, un liquide se dilate, à des accroissements égaux de température correspondent des travaux égaux de dilatation;

II. Les molécules des liquides s'attirent en raison inverse d'une puissance déterminée et constante n de la distance.

En comparant les résultats de ses déductions théoriques avec les expériences, M. de Heen a trouvé que n est égal à 7. De ces deux hypothèses, il a déduit, par l'analyse, les deux équations qui suivent :

$$(10) \qquad \frac{\beta_t}{\beta_0} = \frac{T_t}{T_0} V^{2m-1} = \frac{T_t}{T_0} V^{3,666},$$

$$(11) \qquad \frac{dV}{dt} = \alpha_0 V^m = \alpha_0 V^{2,333},$$

où β_t et β_0 sont les coefficients de compressibilité T_t et T_0 les températures absolues à t et à 0°, V le volume à t, lorsque $V_0 = 1$, et α_0 le coefficient vrai de dilatation à 0°.

L'équation (10) a été soumise par M. de Heen à des vérifica-

tions expérimentales. Quoiqu'on ait, en général, des résultats satisfaisants pour plusieurs liquides, elle donne des valeurs moins approchées que l'équation de Dupré.

J'ai vérifié (10) d'après mes expériences. Dans le Tableau qui suit sont reportées les valeurs de β_t observées et calculées d'après (10).

	Éther sulfurique.		Chloroforme.		Hydrure d'amyle.	
Température.	β_t obs.	β_t cal. (9^m).	β_t obs.	β_t cal. (1^m).	β_t obs.	β_t cal. (22^m).
0°..	0,000207	»	0,000101	»	0,000229	»
40..	0,000316	0,000299	0,000157	0,000139	0,000416	0,000331
80..	0,000517	0,000447	»	»	0,000610	0,000495
100..	0,000632	0,000556	»	»	0,000714	0,000618

Les différences entre les valeurs observées et calculées sont considérables, toujours dans le même sens et croissent avec la température.

Pour l'équation (11), M. de Heen a trouvé qu'elle donne des résultats satisfaisants avec les liquides peu dilatables, mais qu'avec les coefficients de dilatation de Drion on a des différences très grandes. Avec mes coefficients on a aussi des différences considérables, qui vont dans le même sens que celles du Tableau précédent.

M. de Heen explique la divergence entre ses déterminations théoriques et les déterminations expérimentales de Drion par la dissociation dont nous avons parlé à propos de l'équation de Dupré. Il me semble qu'une telle explication ne peut pas être acceptée dans le cas de mes expériences, à cause de la contradiction que l'on aurait, pour l'éther et l'hydrure d'amyle, avec les résultats de la vérification expérimentale de l'équation (7). Je pense au contraire que l'un des deux principes sur lesquels M. de Heen a fondé sa théorie, ou tous les deux, ne sont pas applicables à tous les liquides et, en particulier, qu'ils sont en défaut dans le cas des liquides très dilatables.

Note additionnelle. — Tout récemment, en acceptant implicitement mes observations sur sa théorie, M. de Heen a admis que n (voir l'hypothèse II) peut varier d'un liquide à un autre, et dans

un même liquide, avec la pression. Cette restriction faite, les valeurs calculées d'après ses équations se rapprochent des données expérimentales; mais, pour un liquide à une même pression, il y a des différences notables entre les valeurs de n qui satisfont à l'équation (10) et celles qui satisfont à (11). Ces différences sont entièrement contraires à la signification théorique de n. M. de Heen les explique en attribuant moins de confiance à mes coefficients de compressibilité qu'à mes coefficients de dilatation. Il justifie cette observation par la comparaison de mes coefficients de compressibilité de l'éther avec ceux déterminés par M. Avenarius. Cette comparaison donnerait, selon M. de Heen, des différences considérables. Cela tient à ce que M. de Heen a comparé mes coefficients, qui sont calculés pour la pression de 1^m de mercure, avec ceux de M. Avenarius, qui sont calculés pour la pression d'une atmosphère. Lorsque l'on fait la réduction nécessaire, on observe un accord très satisfaisant entre les mesures du savant physicien russe et les miennes.

Par ces considérations, et par d'autres que je ne puis détailler ici, j'ai été conduit à admettre que, au moins pour les liquides que j'ai étudiés, le travail correspondant à un même accroissement de température n'est pas constant, mais fonction de la température. J'ai supposé qu'il croît proportionnellement à la température.

Dans ce cas, en employant l'équation (6) pour représenter la pression intérieure, on obtient la relation

$$v = \frac{1}{1 - k_1 t - k_2 t^2}, \tag{12}$$

où k_1 et k_2 sont deux coefficients constants.

Dans le Tableau qui suit sont enregistrés les volumes observés et calculés d'après (12) pour l'éther, le chloroforme et l'hydrure d'amyle aux diverses températures.

Tempé-rature.	Éther: press. 9^m. $k_1 = 0,001440$, $k_2 = 0,00000243$. Volume observé.	calculé.	Chloroforme: press. $15^m,50$. $k_1 = 0,001188$. $k_2 = 0,000000712$. Volume observé.	calculé.	Hydrure d'amyle: press. 12^m. $k_1 = 0,0014765$, $k_2 = 0,00000254$. Volume observé.	calculé.
0°...	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
20...	1,03113	1,03068	1,02465	1,02463	1,03152	1,03150
40...	1,06505	1,06551	1,05115	1,05114	1,06687	1,06737
60...	1,10475	1,10515	1,07980	1,07973	1,10762	1,10832
80...	1,15035	1,15041	1,11065	1,11061	1,15450	1,15521
100...	1,20250	1,20236	»	»	1,21000	1,20926

L'accord entre les valeurs calculées et observées est très satisfaisant; les différences sont seulement dans le quatrième chiffre décimal et, en moyenne, $\frac{1}{200}$ environ des dilatations. Ces différences sont plus petites que celles que l'on obtient dans la vérification expérimentale de l'équation de M. Avenarius, qui, entre les diverses équations théoriques de la dilatation, donne les résultats les plus exacts. Les trois liquides examinés étant de constitution chimique très différente, nous pouvons conclure que l'équation (12) représente d'une manière satisfaisante la loi qui régit la dilatation des liquides très dilatables.

EXPÉRIENCE DE COURS;

PAR M. P. SIMON.

Il existe un certain nombre d'expériences servant à démontrer ce fait que, lorsque l'on chauffe un corps, les radiations qu'il émet sont fonction de la température, qu'elles se succèdent en se superposant dans l'ordre des couleurs du spectre en allant du rouge au violet.

On connaît la méthode qui consiste à tendre un fil de platine dans la flamme d'un brûleur Bunsen et à le regarder avec un prisme. On voit alors le spectre, complet dans la partie centrale,

diminuer vers les bords où il ne contient plus que des rayons rouges.

J'ai donné une autre disposition à l'expérience qui permet de la réaliser d'une manière très brillante. On prend un spectroscope que l'on dirige vers un bec de gaz ordinaire de façon à obtenir un spectre; puis, en travers de la fente et très près de celle-ci, on tend un fil de platine que l'on peut faire rougir fortement au moyen d'un courant, en ayant soin d'installer dans le circuit un rhéostat. Dans ces conditions et sans chauffer le fil, on voit le spectre traversé par une ligne obscure. Faisons maintenant passer graduellement le courant dans le fil. A un moment donné la ligne obscure disparaîtra dans le rouge seulement. C'est évidemment que le fil émet une radiation rouge de même intensité que celle de notre spectre.

Continuons l'expérience en augmentant petit à petit l'intensité du courant. Nous verrons alors le fil se détacher en clair dans le rouge du spectre, tandis qu'il devient invisible dans le vert, et qu'il reste obscur dans le violet. Chauffons de plus en plus, la plage invisible se déplace lentement vers le violet jusqu'à ce qu'enfin la ligne entière se détache brillante sur tout le spectre. Cette expérience est très facile à réaliser en réglant convenablement la distance de la source de lumière au spectroscope, c'est-à-dire l'intensité du spectre.

J. TIMBERG. — Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Capillaritätsconstanten einiger Flüssigkeiten (Recherches sur l'influence de la température sur les constantes capillaires de quelques liquides); *Ann. der Physik und Chemie,* t. XXX, p. 545; 1887.

Les constantes capillaires étudiées dans ce Mémoire sont la tension superficielle α et la cohésion spécifique a^2 liée à α par la relation $\alpha = \frac{a^2\sigma}{2}$; σ est le poids spécifique; α est mesuré en millimètres, a^2 en millimètres carrés.

Trois méthodes ont été employées : 1° la mesure des dimensions d'une bulle d'air limitée par une lame plane; 2° la force portative d'une lamelle liquide; 3° le poids des gouttes.

Dans la première méthode, l'auteur emploie un vase semblable à celui dont s'était servi Quincke (¹); ce vase est chauffé dans une étuve percée d'ouvertures latérales qui permettent de mesurer au microscope la hauteur totale K de la bulle et la distance k du plan supérieur au ventre. De ces nombres on déduit a^2 par la relation $(K - k)^2 = a^2$ ou bien par les formules de Quincke (²) en remarquant que le diamètre des bulles employées, 25^{mm}-30^{mm}, est assez grand pour qu'une petite erreur dans la mesure n'entraîne pas de différence sensible dans les résultats. Les liquides étudiés par cette méthode sont l'alcool, la benzine extraite de la houille, la benzine de l'acide benzoïque, l'éther, l'eau et des dissolutions de carbonate de potasse, de chlorure de calcium et de chlorure de strontium.

Dans la deuxième méthode, on suspend au fléau d'une balance un cercle horizontal formé d'un fil de platine et l'on met des poids dans l'autre plateau jusqu'à ce que la lame liquide se brise. Soient P le poids du cercle, d' les diamètres intérieur et extérieur de l'anneau; on a la relation

$$P = \pi(d - d')\alpha.$$

Cette méthode donne de très bons résultats avec les liquides précédents, sauf cependant avec les dissolutions, qui s'altèrent si rapidement que les nombres ne sont nullement concordants.

Dans la troisième série d'expériences, on détermine le poids des gouttes qui se forment à diverses températures. Pour cela, le vase contenant le liquide, le siphon et le récipient sont suspendus dans l'étuve par des tiges qui traversent le couvercle et qui permettent de les manier facilement. La formule

$$P = 2\pi r\alpha$$

n'est pas exacte lorsqu'on veut mesurer les valeurs absolues de α, mais ici elle suffit pour les comparaisons.

Les résultats de toutes ces expériences ont été représentés par des courbes construites en prenant t pour abscisse et α pour ordonnée : ces courbes se confondent très sensiblement avec une

(¹) *Pogg. Ann.*, t. CLIII, p. 181.
(²) *Pogg. Ann.*, t. CLX, p. 158.

ligne droite; on peut donc poser

$$\alpha = \alpha_0(1 - nt).$$

a^2 ne doit donc pas être une fonction linéaire de t; cependant le coefficient de t^2 est tellement petit qu'on peut poser aussi

$$a^2 = a_0^2(1 - mt);$$

le calcul des coefficients par la méthode des moindres carrés donne

	Méthodes.	Densité.	α_0.	$n10^4$.	a_0^2.	$m10^4$.
Alcool	1	0,8166	2,475	3642	6,074	2784
	2	»	3,696	3212	6,603	2304
Benzine (de la houille)	1	0,8993	3,116	4239	6,938	3298
Benzine (de l'acide benzoïque)	1	0,8985	3,123	4386	6,960	3493
	2	»	3,584	4084	7,972	3123
Éther	1	0,7592	1,971	5944	5,192	4510
Eau	1	0,9998	8,204	2208	16,347	1951
	2	»	8,236	2732	16,413	2475
	3	»	»	2536	»	2252
Dissolution Ca Cl	1	1,4049	9,626	1716	13,71	1301
	3	1,2916	»	1338	»	0959
Sr Cl	1	1,3384	8,856	2923	13,23	2572
	3	1,3036	»	1895	»	1513
	1	1,4280	10,11	2059	14,16	1715
	3	1,3521	»	1881	»	1528

Si la formule pouvait être généralisée, on retrouverait la température à laquelle le liquide cesse de monter dans les tubes en posant $a^2 = 0$. Mais ce calcul donne des nombres trop grands; 350° au lieu de 230° pour l'alcool, 220° au lieu de 190 pour l'éther : la courbe se rapproche donc de l'axe et m diminue à mesure que la température s'élève. On peut du reste remarquer dans le Tableau que m est d'autant plus petit que la température critique est plus élevée. C. Daguenet.

Otto Bock. — Das electrische Leitungsvermögen von Verbindungen aus Schwefel und Kalium in Lösung, von Natrium-Monosulfid und Borsäure (Conductibilité des combinaisons du potassium et du soufre en dissolution, du monosulfure de sodium et de l'acide borique); *Wied. Ann.*, t. XXX, t. 631; 1887.

L'auteur a employé dans ses recherches la méthode de Kohlrausch, le pont, les courants alternatifs et le téléphone. Il obtient

diverses combinaisons de soufre et de potassium en mélangeant en proportions convenables des dissolutions de KOHO et de KSHS; le monosulfure de sodium est le sel pur du commerce. La conductibilité a été mesurée pour chaque dissolution à trois températures au moins, voisines de 10°, 18°, 26°.

Les courbes de conductibilité ne diffèrent pas essentiellement de celles qui correspondent aux autres composés du potassium et du sodium; on remarque seulement que l'addition de HS diminue la conductibilité de tous ces composés. Les coefficients de température ne présentent non plus rien de remarquable.

Dans les dissolutions très étendues, les conductibilités moléculaires de KOHO, KS, KSHS sont sensiblement dans le rapport de 1 à $\frac{2}{3}$ à $(\frac{2}{3})^2$; la règle est la même pour NaOHO et NaS.

On retrouve également ce rapport si l'on tient compte seulement du nombre de molécules de K ou Na et de S.

	KOHO.	KS.	KSHS.	3KOHO KSHS.	KOHO 3KSHS.	NaOHO.	NaS.
	1K	1K	1K	1K	1K	1Na	1Na
		1S	2S	$\frac{1}{2}$S	$\frac{3}{2}$S	»	1S
$\lambda 10^7$.	199	136	89	154	101	178	120
	1	$\frac{2}{3}$	$(\frac{2}{3})^2$	1	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{2}{3}$

Ainsi que l'avait annoncé depuis longtemps M. Bouty (1), l'acide borique purifié par une série de cristallisations est un des corps les plus mauvais conducteurs; on trouve en effet, pour une des dissolutions contenant

	Pour 100			
	0,776	1,92	2,88	3,612
$K^{18}10^8$.....	0,0483	0,1322	0,2246	0,3217

Pour l'eau distillée employée, on trouve

$$K^{18}10^8 = 0,028.$$

Une trace de soude augmente rapidement la conductibilité.

C. DAGUENET.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 485; 1884.

V. BOYS. — On the production, properties, and some suggested uses of the finest threads (Production, propriétés et usages de fils très fins); *Philosophical Magazine*, t. XXIII, p. 489; 1887.

L'auteur s'est proposé de fabriquer des fils de verre ou d'autres substances beaucoup plus fins que ceux que l'on connaît.

Un premier procédé, déjà ancien mais peu connu, est le *filage* électrique : une petite cuvette isolée et en communication avec une machine électrique est remplie de résine fondue, de cire, poix, baume du Canada, gutta-percha, collodion ou une autre substance visqueuse; on voit alors s'élancer du bord du vase des fils d'une ténuité extrême qui se dirigent suivant les lignes de force. Lorsque la substance est très chaude, les cylindres liquides sont instables et se résolvent en gouttelettes; puis, quand la température s'abaisse, chaque gouttelette entraîne une longue queue, et finalement, quand la viscosité est assez grande, on obtient un cylindre parfaitement uniforme et d'un diamètre très petit.

Pour le verre qui ne fond qu'à une haute température, la méthode précédente paraît inapplicable; mais, si l'on se rappelle qu'on obtient le verre filé en enroulant sur une roue du verre fondu, il semble que l'on obtiendra des fils d'autant plus fins que la vitesse sera plus considérable. Pour obtenir une grande vitesse, l'auteur a pris une flèche légère formée d'une paille et terminée par une aiguille; la flèche était mise en mouvement au moyen d'une petite arbalète fixée dans un étau. L'arc primitivement en chêne fut ensuite remplacé avec avantage par un arc en bois de pin (plus élastique que le chêne) : c'est ainsi que l'auteur put obtenir un fil de verre de 90 pieds de long et $\frac{1}{10000}$ de pouce de diamètre. La façon d'opérer est la suivante : on attache un fil de verre à l'extrémité de la flèche, on en fond le bout au chalumeau, de façon à obtenir une perle de la grosseur d'une tête d'épingle et on lance la flèche; la perle reste en arrière en vertu de son inertie et le fil se trouve étiré avec une grande rapidité.

La même méthode permet d'obtenir des fils d'émeraude, d'orthoclase, de quartz, etc., qui paraissent avoir un diamètre inférieur à $\frac{1}{100000}$ de pouce.

Ces fils peuvent être employés comme fils de torsion ou pour

former les réticules des lunettes; on pourrait même, en disposant côte à côte des fils d'égal diamètre, former des réseaux, etc.

A. Boitel.

E. GIBSON et R.-A. GREGORY. — Note on the tenacity of spun glass (Note sur la ténacité du verre filé); *Proceedings of the Physical Society of London*, p. 191; 1887.

La ténacité des fils métalliques augmente à mesure que leur diamètre diminue; les auteurs ont voulu déterminer la ténacité de fils de verre d'une très grande finesse. La ténacité était mesurée à l'aide du poids nécessaire pour produire la rupture; les résultats ont été les suivants :

Diamètre en centimètres.	Charge de rupture en grammes.	Ténacité en dynes par centimètre carré.
0,00186	11,76	424×10^7
0,00159	8,70	425×10^7
0,00315	32,26	405×10^7
0,00340	43,23	466×10^7
0,090	3908	60×10^7
0,082	4443	83×10^7
0,050	1948	97×10^7
0,042	1781	126×10^7

Ce Tableau montre que, pour le verre, la ténacité est d'autant plus grande que le diamètre du fil est plus petit.

A. Boitel.

W. BROCKMANN. — Beobachtungen an Orgelpfeifen (Expériences relatives aux tuyaux d'orgue); *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 78.

L'auteur étudie l'état vibratoire de l'air renfermé dans un tuyau d'orgue ouvert, en y introduisant un brûleur à gaz qui donne une très petite flamme. Il l'observe directement, ou bien il a recours à la méthode stroboscopique.

Il interpose entre l'œil et la flamme un disque de carton, percé de trous équidistants et animé d'une vitesse de rotation telle qu'il

rende un son de même hauteur que celui du tuyau lorsqu'on dirige un courant d'air sur les bords des trous.

L'unisson n'est jamais parfait et l'on voit la flamme se déplacer dans un sens déterminé; on en déduit le sens réel du mouvement de la flamme.

Y a-t-il, comme l'a supposé M. Sonreck ([1]), une sorte d'oscillation du courant d'air à l'embouchure, qui tantôt serait dirigé vers l'extérieur et tantôt resterait à l'intérieur du tuyau?

En plaçant la flamme à la hauteur de l'embouchure, la pointe voisine du biseau, on reconnaît qu'elle n'est pas refoulée périodiquement vers l'intérieur du tuyau.

Il y a un entraînement de l'air par la veine gazeuse qui sort de la fente, et c'est ce qui explique les mouvements observés par M. Sonreck. Le mouvement de translation des couches d'air le long du tuyau n'est pas nécessaire. On peut le faire disparaître complètement en plaçant devant l'embouchure une petite plaque de bois qui en recouvre une certaine partie.

Si celle-ci est trop faible, on reconnaît, en mêlant de la fumée à l'air de la soufflerie, que le gaz s'écoule par l'orifice supérieur du tuyau. Si elle est trop grande, le gaz sort par l'embouchure.

Dans une position moyenne, que l'on a prise dans toutes les expériences suivantes, la colonne de fumée est immobile dans la moitié supérieure du tuyau.

Lorsque la petite flamme est introduite dans le tuyau vertical, elle oscille dans un plan vertical, partageant ainsi les vibrations longitudinales de la colonne d'air. De plus, les changements de densité de la couche où elle se trouve, les condensations, les raréfactions font varier sa longueur, et elle vibre dans le sens horizontal.

Ces deux mouvements simultanés et de même période font décrire, à la pointe de la flamme, une petite ellipse. Les longueurs des axes peuvent nous renseigner sur la valeur maxima de la vitesse de vibration ou de la condensation.

En explorant le tuyau dans les parties voisines de l'orifice supérieur, M. Brockmann observe un mouvement elliptique de la

---

([1]) *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 321.

flamme dans le plan de l'orifice. Ce mouvement devient rectiligne à 6^{cm} de l'orifice, les maxima de vitesse et de compression n'ont pas un mouvement identique de progression dans l'intérieur du tuyau, et, dans la tranche considérée, ces mouvements diffèrent, en temps, d'un quart de la durée de la vibration.

La différence de phase des deux mouvements diminue de plus en plus, à mesure que l'on s'approche d'une surface nodale.

Le procédé que nous décrivons ne donne que des indications approchées.

La place qu'occupe la flamme, lorsque sa trajectoire est rectiligne, change avec la pression du gaz qui l'alimente. Elle se rapproche du plan de l'orifice lorsque cette pression diminue; peut-être l'atteindrait-elle, si la pression décroissait indéfiniment.

Si l'on place la flamme au centre de l'orifice et si on la déplace dans le sens radial pour la rapprocher des parois, le plan de l'ellipse, qui était d'abord vertical, s'incline de plus en plus et finit par devenir horizontal. La direction de la vitesse de vibration passe donc progressivement de la verticale à l'horizontale. La surface de l'onde, normale à cette direction, n'est plus plane, mais convexe.

C'est ce qu'avait supposé M. Helmholtz dans sa théorie des tuyaux sonores. E. GRIPON.

J. STEFAN. — Ueber die Beziehung zwischen den Theorien der Capillarität und Verdampfung (Relations entre les théories de la capillarité et de la vaporisation); *Wied. Ann.*, t. XXIX, p. 655.

Les phénomènes capillaires ont été attribués, par Laplace, à des attractions entre les particules d'un même liquide. Soit f la résultante de ces attractions par unité de masse en un point du liquide, z la direction de cette résultante, c'est-à-dire la normale à la surface, ρ la densité supposée constante et p la pression; l'équation fondamentale de l'Hydrostatique peut s'écrire

$$dp = \rho f dz;$$

en l'intégrant, on a

$$p_2 - p_1 = \rho A,$$

p_2 désignant la pression à l'intérieur, p_1 la pression à la surface et

A le travail des actions moléculaires sur l'unité de masse qui serait transportée de la surface à l'intérieur du liquide.

M. Stefan joint à l'hypothèse de Laplace celle d'une attraction moléculaire identique entre un liquide et les particules de sa vapeur qui se trouvent dans le voisinage de sa surface; il en résulte que, pour écarter les particules liquides de la surface et les transformer en particules gazeuses libres, il faut dépenser le même travail que pour les amener de l'intérieur du liquide à la surface, c'est-à-dire un travail A. Si l'on suppose enfin la molécule gazeuse identique, au point de vue de l'énergie, à la molécule liquide, ce travail doit être équivalent à la chaleur latente de vaporisation. On arrive donc ainsi à déduire de cette dernière donnée la différence de pression $p_2 - p_1$.

Le calcul, appliqué à l'éther à 0°, donne

$$p_2 - p_1 = 2574^{\text{atm}}.$$

Mais les hypothèses, sur lesquelles repose cette évaluation, ne sont sans doute pas toutes exactes. Si l'on tient compte de l'influence que la pression doit avoir sur la densité du liquide, on trouve une différence plus grande encore.

M. Stefan cherche aussi à évaluer cette différence en attribuant au liquide et à sa vapeur la même loi de compressibilité représentée par la formule

$$p(v - b) = \text{const.}$$

Il est alors facile, connaissant le coefficient de compressibilité dans chacun des états, de calculer la pression qui doit régner à l'intérieur du liquide; on trouve

$$1800^{\text{atm}}.$$

Si enfin on joint aux hypothèses précédentes la supposition qu'une molécule n'ait d'action que sur celles qui sont dans son voisinage immédiat, le travail nécessaire pour accroître la surface libre d'une quantité égale à la section moyenne d'une molécule devra être équivalent à la chaleur nécessaire pour vaporiser cette molécule, ce qui fournira une relation entre sa section et son

volume et permettra, par suite, de calculer son diamètre moyen. On trouve ainsi, toujours pour l'éther,

$$21.10^{-9}.$$

CH. RIVIÈRE.

R. LAMPRECHT. — Ueber die Einwirkung des Magnetes auf electrische Entladungen in verdünnten Gasen (Action des aimants sur la décharge électrique dans les gaz raréfiés); *Wied. Annalen.*, t. XXIX, p. 580.

L'auteur étudie, en vue d'une application aux décharges électriques qui s'effectuent en présence d'un aimant, les formes d'équilibre d'un conducteur soumis à des actions magnétiques quelconques et obéissant, d'autre part, à des liaisons déterminées :

1° Si le conducteur est un fil parfaitement flexible fixé à ses deux extrémités, le rayon de courbure ρ en un point est lié à la tension T du fil, à l'intensité I du courant, à la force magnétique f et à l'angle α que fait la force magnétique avec la direction du fil, par la relation

$$\rho = \frac{T}{AIf\sin\alpha}.$$

2° Si le conducteur est une tige élastique fixée dans une direction déterminée à l'une de ses extrémités, on a, K désignant un coefficient d'élasticité de flexion,

$$\rho = \frac{K}{AIf\sin\alpha}.$$

3° Enfin, si l'on imagine la décharge comme un jet de particules électrisées sur lesquelles l'aimant agirait suivant la loi de Biot et Savart, on trouve

$$\rho = \frac{\sin v}{A\mu f\sin\alpha},$$

m désignant la masse matérielle, μ la masse magnétique et v la vitesse d'une particule.

On voit que, dans les trois cas, l'application de la loi de Biot et Savart conduit à des résultats analogues; en particulier, la direc-

tion du conducteur ne peut coïncider avec celle d'une ligne de force que dans le cas où celle-ci est rectiligne.

L'application de la loi de Biot et Savart à la lumière négative des tubes de Geissler paraît justifiée par certaines apparences qui ont été observées par Hittorff, mais la lumière positive semble obéir à des lois toutes différentes. CH. RIVIÈRE.

F. HIMSTEDT. — **Ueber eine Bestimmung der Grösse « v » (Mesure de v); *Wied. Ann.*, t. XXIX, p. 560.**

Les plus récentes déterminations de la vitesse v (rapport des unités de masse électrique dans le système électrostatique et le système électromagnétique) présentent encore des divergences qui ne semblent pas en rapport avec la précision avec laquelle on connaît l'unité électromagnétique de résistance; tandis que M. Exner ne trouve que $29,20.10^9$ et M. J.-J. Thomson 29,63, M. Klemencic arrive à 30,18 et plus récemment à 30,15, nombre identique à celui qui a été déterminé, l'année dernière, par M. Colley.

L'écart entre le nombre obtenu par M. Klemencic et les résultats antérieurs a déterminé M. Himstedt à reprendre d'abord le problème par la même méthode, dont le principe est le suivant :

Les deux armatures d'un condensateur de capacité C en mesure électrostatique, $\frac{C}{v^2}$, par conséquent, en mesure électromagnétique, sont alternativement chargées et déchargées n fois par seconde; on les charge en les mettant en relation avec deux points du circuit d'une pile séparés par une résistance R déterminée en unités électromagnétiques; on les décharge par l'intermédiaire d'un des fils d'un galvanomètre différentiel; l'autre fil du galvanomètre, de résistance ρ, est en dérivation entre deux autres points du circuit séparés par une résistance r. Si le galvanomètre reste au 0, ces diverses quantités sont liées par la relation

$$v = \sqrt{n\mathrm{CR}\,\frac{\rho + r}{r}}.$$

Le condensateur se compose de deux plaques d'acier nickelé de 50^{cm} environ de diamètre, maintenues écartées à l'aide de trois cales de verre; sa capacité se déduit de ses dimensions à l'aide

d'une formule de Kirchhoff. Les résistances r et ρ n'entrent dans la formule que par leur rapport, qu'il est aisé de déterminer : ρ est d'environ 33000 siemens, r varie de 66 à 250. La résistance R, évaluée d'abord en unités Siemens (elle en vaut en moyenne 110800), est convertie en unités électromagnétiques à l'aide d'une détermination de l'ohm faite il y a quelque temps par M. Himstedt lui-même. Enfin, n est le nombre de vibrations d'un diapason interrupteur. La force électromotrice est empruntée à une pile de 28 à 30 éléments à acide chromique. On varie les conditions expérimentales en écartant plus ou moins les armatures du condensateur.

Cinq séries d'expériences ont donné comme moyennes les résultats suivants :

Capacité du condensateur.	$v, 10^{-9}$.
770,513	30,071
472,320	30,044
350,204	30,087
275,870	30,082
189,170	30,088

La moyenne générale, 30,07, se rapproche beaucoup du nombre obtenu par M. Klemenčic. On peut remarquer aussi qu'il est presque identique au nombre 30,04 trouvé par M. Cornu pour la vitesse de la lumière. L'auteur se propose d'ailleurs d'appliquer une autre méthode à la résolution du même problème.

Ch. Rivière.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Annales de Chimie et de Physique.

6e série, t. XIII; janvier 1888.

Gouy et G. Chaperon. — *Sur l'équilibre osmotique*, p. 120.

Wiedemann's Annalen.

T. XXXIII, n° 1; 1888.

F. Himstedt. — *Sur une nouvelle évaluation de la grandeur v*, p. 1.

E. Cohn et L. Arons. — *Mesure de la constante diélectrique de liquides conducteurs*, p. 13.

E. Cohn et L. Arons. — *Addition au Mémoire* Conductibilités et constantes diélectriques, p. 31.

F. Tomaszewski. — *Contribution à la connaissance de la constante diélectrique des liquides*, p. 33.

W. Kohlrausch. — *Relation entre le pouvoir magnétique et la conductibilité des diverses sortes de fer et de nickel*, p. 42.

K. Hartwig. — *Conductibilité électrique de dissolutions de quelques termes de la série des acides gras, dans l'eau et dans l'alcool*, p. 58.

C. Fromme. — *Maximum de polarisation d'électrodes de platine dans l'acide sulfurique*, p. 80.

A. v. Ettingshausen. — *Remarques sur le Mémoire* Nouvelle action polaire du magnétisme sur la chaleur galvanique dans diverses substances, p. 126.

A. v. Ettingshausen. — *Influence des forces magnétiques sur la conductibilité calorifique du bismuth*, p. 129.

H. Ebert. — *Influence de la valeur d'onde de la sensation lumineuse sur le caractère des spectres*, p. 136.

H. Ebert. — *Influence de l'épaisseur et de l'éclat de la couche rayonnante sur l'apparence du spectre*, p. 155.

F. Kurlbaum. — *Mesure de la longueur d'onde des lignes de Fraunhofer*, p. 159.

C. Pulfrich. — *Contribution expérimentale à la théorie de l'arc-en-ciel et des arcs supplémentaires*, p. 194.

C. Pulfrich. — *Phénomène de réflexion totale lié à l'arc-en-ciel*, p. 209.

M. Wolf. — *Mesure de l'aberration chromatique des objectifs achromatiques*, p. 212.

K.-L. Baner. — *Appareil simple pour trouver toutes les positions de deux points qui divisent harmoniquement une droite, ainsi que les positions de l'image produite par un miroir ou une lentille sphériques*, p. 218.

K. Angstrom. — *Variation de volume et de densité des liquides par l'absorption des gaz*, p. 223.

C. Fromme. — *Sur la question du maximum du magnétisme temporaire*, p. 234.

C. Fromme. — *Sur la question de l'aimantation anormale*, p. 236.

W. v. Uljanin. — *Remarque sur un point des Mémoires de M. K. Exner*, Sur la théorie du contact, p. 138.

F. Braun. — *Rectification relative à la compressibilité du sel gemme*, p. 239.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS.

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE. — Collection de Mémoires relatifs à la Physique, publiés par la SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE.

TOME I. — *Mémoires de Coulomb* (publiés par les soins de M. Potier). Grand in-8, avec figures et planches; 1884 .... 12 fr.

TOME II. — *Mémoires sur l'Electrodynamique* (publiés par les soins de M. Joubert). Grand in-8, avec figures et planches; 1885 .... 12 fr.

TOME III. — *Mémoires sur l'Électrodynamique* (publiés par les soins de M. Joubert). Grand in-8 avec figures; 1887 .... 12 fr.

TOME IV. — *Mémoires de Borda, Bessel, Kater, etc., sur le pendule et la détermination de la pesanteur* (publiés par les soins de M. *C. Wolf*). Grand in-8, avec figures et planches .... (*Sous presse.*)

BERTRAND (J.), de l'Académie française, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. — **Thermodynamique.** Un beau vol. grand in-8, avec nombreux tableaux et figures dans le texte; 1887 .... 10 fr.

BICHAT, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, et **BLONDLOT**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Nancy. — **Introduction à l'étude de l'Electricité statique.** In-8, avec 64 figures dans le texte; 1885 .... 4 fr.

CARNOT (Sadi), ancien Élève de l'École Polytechnique. — **Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance.** In-4, suivi d'une *Notice bibliographique sur Sadi Carnot*, par H. CARNOT, Sénateur, et de *Notes inédites de Sadi Carnot sur les Mathématiques, la Physique et autres sujets.* 2ᵉ édition, contenant un beau portrait de Sadi Carnot et un fac-simile; 1878 .... 6 fr.

COLSON (R.), Capitaine du Génie. — **Traité élémentaire d'Électricité,** *avec les principales applications.* 2ᵉ édition, revue et augmentée. In-18 jésus, avec 91 fig. dans le texte; 1888 .... 3 fr. 75 c.

Lorsqu'on veut aujourd'hui, avec un bagage scientifique datant de quelques années, se mettre au courant de la science électrique actuelle, on se heurte inévitablement à de grosses difficultés, et l'on s'aperçoit bien vite qu'un pas immense a été franchi; le langage n'est plus le même et se ressent de la transformation par laquelle l'électricité a cessé d'être exclusivement théorique pour entrer dans le domaine de la pratique; de nouvelles expressions ont été introduites, des phénomènes dont il était à peine question dans les traités de Physique donnent lieu maintenant à des applications importantes; on est comme perdu dans une région inconnue, au milieu de volts, d'ohms, d'ampères, etc., et d'une profusion de piles primaires et secondaires, de machines, lampes, télégraphes, téléphones, microphones, moteurs et appareils de toutes sortes. Chargé de l'étude et de la construction d'appareils électriques, ainsi que de l'instruction des Officiers auxquels ces appareils sont confiés, l'auteur a reconnu l'utilité de publier un petit Traité ayant pour but d'exposer et de faire comprendre en peu de pages les éléments de l'Électricité et les principes de ses applications les plus importantes; il a eu soin, du reste, d'insister particulièrement sur les notions fondamentales et sur certains points délicats qu'il est essentiel d'approfondir, tels que le potentiel, l'utilisation des sources d'électricité et de leurs circuits, le transport de la force, etc. Cet Ouvrage comprend en outre la description sommaire des appareils depuis employés, avec un nombre suffisant de chiffres destinés à fixer les idées. Mis à la portée de tous, il comble une lacune et est destiné à rendre service à ceux qui, en nombre de plus en plus grand, sont désireux de connaître et de comprendre les merveilles de l'Électricité.

LÉVY (M.), Membre de l'Institut. — **Introduction à la Théorie de l'Énergie.** Petit in-8; 1888 .... 1 fr. 50 c.

TABLE DES MATIÈRES.

FÉVRIER 1888.

12761 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

JOURNAL
DE PHYSIQUE
THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER,

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLUARD, ANDRÉ, ANGOT, BAILLAUD, H. BECQUEREL, BENOIT, BERTHELOT, BERTRAND, BICHAT, BLONDLOT, BOURBOUZE, BOUTAN, BRANLY, BRILLOUIN, BRISSE, CAILLETET, CASPARI, CHAUTARD, CROVA, DAGUENET, DAMIEN, DECHARME, DEPREZ, DUFET, DUHEM, DUTER, ÉLIE, FERNET, FOUSSEREAU, GARIEL, GERNEZ, GOUY, GRÉHANT, GUÉBHARD, GRIPON, JOUBERT, KROUCHKOLL, LEDUC, LEMOINE, LESPIAULT, LIPPMANN, J. MACÉ DE LÉPINAY, MALLARD, MAREY, MARIÉ-DAVY, MAURAT, MERCADIER, MOUTIER, NEYRENEUF, PELLAT, RAYET, RESAL, RIVIÈRE, DE ROMILLY, SARRAU, SEBERT, VIOLLE, WOLF.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VII. — MARS 1888.

PARIS,

AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,

10, RUE D'ULM, 10.

Toutes les réclamations doivent être adressées à M. Brisse, 55, rue de Bécon, à Courbevoie (Seine).

Le Journal de Physique théorique et appliquée paraît chaque mois et forme par an un volume grand in-8 de 36 feuilles, avec figures dans le texte. Les seize premiers volumes, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887 se vendent séparément.. 15 fr.

Les abonnements sont annuels et partent de janvier.

Prix pour un an (12 numéros) :

Paris et pays faisant partie de l'Union postale.............. 15 fr.
Autres pays.. 17

On s'abonne dans tous les bureaux de poste, au nom de M. Ch. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

Tout ce qui concerne la rédaction doit être adressé à M. Bouty, rue du Val-de-Grâce, 9.

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé à M. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

SUR LA DOUBLE RÉFRACTION DIÉLECTRIQUE. SIMULTANÉITÉ DES PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUE ET OPTIQUE ;

PAR M. R. BLONDLOT.

M. Kerr a découvert, en 1875, que le diélectrique d'un condensateur devient biréfringent lorsque celui-ci est chargé ; les liquides eux-mêmes présentent ce genre de double réfraction accidentelle. Ce phénomène est, selon toute apparence, en relation intime avec les tensions et pressions dont, suivant Faraday et Maxwell, le diélectrique est le siège : il se présente comme la preuve visible de l'état forcé dans lequel se trouve le diélectrique.

Toutefois, on s'est demandé si l'on a réellement affaire ici à un phénomène fondamental, et s'il ne serait pas possible d'expliquer la double réfraction par les mouvements de convection qui se produisent dans le diélectrique liquide lorsque le condensateur est chargé. Cette question, qui a une importance capitale pour la théorie des phénomènes électrostatiques, a été posée par M. Röntgen en 1879 (1), mais jusqu'ici elle n'a pu être résolue. Dans le but de contribuer à sa solution, je me suis proposé de rechercher si la double réfraction du diélectrique se produit *au moment même* où le condensateur est chargé, et cesse *au moment même* de la décharge de celui-ci, ou bien s'il existe *un intervalle de temps appréciable,* soit entre la production du phénomène électrique et celle du phénomène lumineux, soit entre les époques de cessation des deux phénomènes.

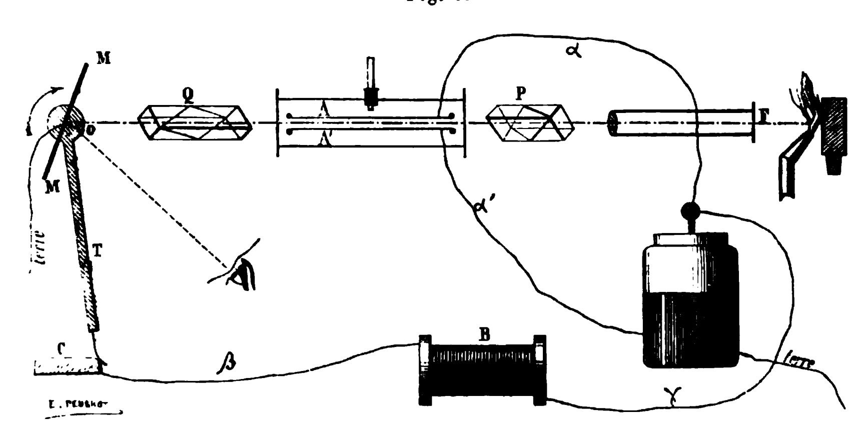
A cet effet, j'ai eu recours aux oscillations électriques qui prennent naissance lorsque l'on décharge une batterie de Leyde à travers une bobine, oscillations à l'aide desquelles M. Bichat et moi avons déjà pu constater que la rotation du plan de polarisation sous l'influence d'un courant se produit sans retard appréciable (2). J'ai construit un condensateur constitué par deux

(1) *Ueber die von Herrn Kerr gefundene neue Beziehung zwischen Licht und Elektricität* (tirage à part du XIXe Bulletin de la Oberh. Gesellschaft f. Natur v. Heilkunde).

(2) BICHAT et BLONDLOT, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* et *Journal de Physique,* 2e série, t. I, p. 364.

plaques rectangulaires AA′ en laiton (*fig.* 1), ayant 16^{cm} de longueur et 2^{cm} de largeur, maintenues à un écartement de 2^{mm} à l'aide d'une monture formée de baguettes de verre, qui laissaient complètement libre l'intervalle des armatures. Ce condensateur est disposé horizontalement dans l'intérieur d'un gros tube de verre, fermé aux deux bouts par des obturateurs de verre mince, et rempli de sulfure de carbone; des fils de platine, α et α', scellés dans le tube, permettent de mettre les deux lames du condensateur respectivement en communication avec les deux armatures d'une batterie Z.


Fig. 1.



Un faisceau de lumière parallèle polarisée, obtenue à l'aide d'une lanterne à lumière Drummond, d'un collimateur muni d'une fente horizontale F et d'un prisme de Foucault P, traverse le diélectrique; le plan de polarisation fait un angle de 45° avec le plan horizontal. Un nicol Q, croisé par rapport au foucault, reçoit la lumière qui sort du condensateur, et l'éteint.

Les choses ainsi disposées, si l'on charge la batterie et par conséquent le condensateur, la lumière réapparaît en vertu de la biréfringence acquise par le sulfure de carbone : c'est le phénomène découvert par le Dr Kerr; la différence de marche entre les composantes horizontale et verticale du rayon est, d'après les expériences du Dr Kerr et de M. Quincke, proportionnelle au carré de la différence de potentiel V entre les deux lames du condensateur : d'après cela, un calcul facile montre que l'intensité de la

lumière qui sort de l'analyseur est représentée par une expression de la forme $A \sin^2 KV^2$, A et K étant des constantes.

Lorsqu'on décharge la batterie, la biréfringence cesse et la lumière disparaît. Qu'arrivera-t-il si l'on rend cette décharge oscillatoire en l'effectuant par l'intermédiaire d'une bobine?

Si la double réfraction accompagne sans retard aucun le phénomène électrique, l'intensité lumineuse suivra les variations de $A \sin^2 KV^2$ et, par conséquent, il y aura une succession d'apparitions de lumière, séparées par des éclipses correspondant aux époques où V change de signe.

Pour rechercher s'il en est ainsi, j'ai fait tomber le faisceau de lumière sortant de l'analyseur sur un miroir M mobile autour d'un axe horizontal, disposé de façon à exécuter une révolution unique ([1]), pendant laquelle se faisait la décharge de la batterie. Ces conditions mécaniques étaient réalisées de la manière suivante : l'axe du miroir porte un treuil, sur lequel est enroulé un cordon fixé d'autre part à un ressort à boudin; on bande le ressort en faisant faire un tour au miroir, qui est alors maintenu par un arrêt pouvant fonctionner comme détente; lorsqu'on lâche cette détente, le miroir se met en mouvement, et, lorsqu'il a décrit environ 180°, la décharge de la batterie s'effectue par une tige TT, fixée à angle droit à l'axe de rotation, qui vient effleurer une plaque fixe C en laiton, reliée, par l'intermédiaire du fil β, de la bobine B et du fil γ, à l'armature interne de la batterie ([2]).

En plaçant l'œil dans une position convenable, que l'on trouve après quelques tâtonnements, on voit l'image de la fente au moment de la décharge.

L'expérience, faite comme je viens de le dire, m'a montré que l'image observée dans le miroir est composée d'une série de bandes lumineuses horizontales, séparées par des bandes obscures : on peut en apercevoir cinq ou six bien nettes; la suite de

---

([1]) On ne pouvait employer ici un miroir animé d'un mouvement continu de rotation, car la lumière due à la double réfraction du diélectrique existe *avant la décharge*, et produirait une bande lumineuse qui, par suite de la persistance des impressions visuelles, empêcherait de voir ce qui se passe pendant la décharge elle-même.

([2]) La bobine B était le fil induit d'une petite bobine d'induction; la batterie se composait de trois à neuf jarres de dimensions moyennes.

l'image est trop peu lumineuse pour que l'on puisse y distinguer les autres. Cette expérience suffit pour montrer que le phénomène optique accompagne les oscillations électriques et, par suite, que la modification du diélectrique qui le rend biréfringent se produit avec une extrême rapidité; car la durée d'une oscillation dans mon appareil était de l'ordre du $\frac{1}{20000}$ de seconde; toutefois, elle ne prouve point que la double réfraction accompagne sans retard aucun la charge du condensateur. Voici une autre expérience, qui montre que ce retard, s'il existe, ne peut être qu'extrêmement petit.

A l'appareil précédent j'ajoute les dispositions suivantes :

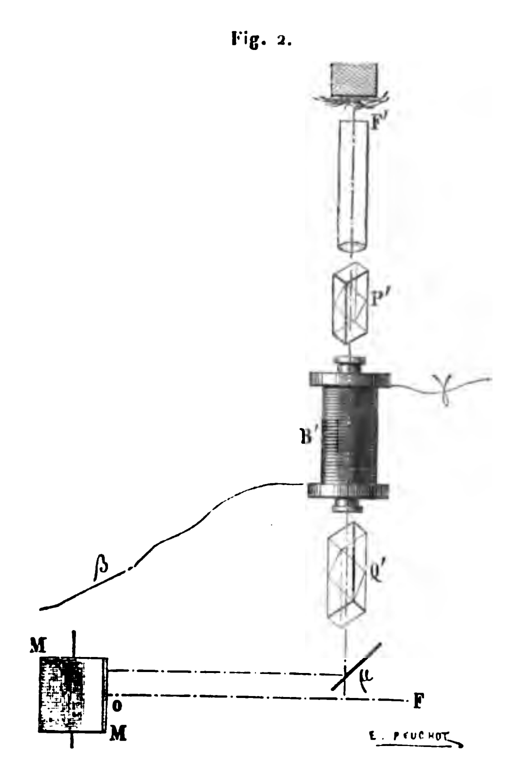
Je place la bobine B, par l'intermédiaire de laquelle la décharge de la batterie a lieu, de manière que son axe soit horizontal et rencontre normalement le faisceau lumineux FO (*fig.* 2); dans la bobine est disposé un tube rempli de sulfure de carbone. Un second faisceau lumineux, provenant d'une fente horizontale F′, polarisé par un foucault P′, traverse le sulfure de carbone, et est éteint par un nicol Q′. Lors de la décharge, le plan de polarisation de ce faisceau oscille, et cette oscillation se manifeste à la sortie de l'analyseur par des éclairements successifs, séparés par des éclipses, ces alternatives lumineuses sont, comme M. Bichat et moi l'avons constaté antérieurement, exactement concomitantes des phases du courant de décharge de la batterie. Un miroir vertical μ, faisant un angle de 45° avec chacun des faisceaux lumineux, est disposé de manière à réfléchir le faisceau provenant de F′ parallèlement à celui qui provient de F, et sans intercepter ce dernier : de cette façon, le miroir mobile M donne une image horizontale de chacune des deux fentes F et F′; on règle l'appareil de manière que ces images aient la même largeur et soient, au repos, exactement en prolongement l'une de l'autre.

Comment doivent varier les intensités de ces deux images pendant la décharge de la batterie, dans l'hypothèse de la simultanéité absolue des phénomènes électriques et lumineux?

L'intensité de l'image de F suivra, comme nous l'avons vu, les variations de $A \sin KV^2$. L'intensité de l'image de F′ suivra les variations de l'intensité du courant de décharge de la batterie; l'intensité de ce courant est égale à moins la dérivée par rapport au

temps de la charge de la batterie, ou, ce qui revient au même, au produit de la capacité de la batterie par $-\frac{dV}{dt}$. Aux époques où $\frac{dV}{dt}$ est nul, le courant est nul et, par suite, l'intensité de l'image de F' est nulle aussi, ou ces époques correspondent aux

Fig. 2.



maxima et minima de V, et, par suite, comme on le voit aisément, aux maxima de la quantité $A \sin^2 KV^2$, qui représente l'intensité de l'image de F.

Donc, s'il n'y a aucun retard, les éclipses de l'image de F' doivent se produire aux époques des maxima de l'image de F; par conséquent, en examinant les deux images dans le miroir tournant M, on doit obtenir pour chacune d'elles une série de bandes lumineuses séparées par des bandes noires, et *les bandes noires de l'image de* F' *doivent former les prolongements des maxima d'éclat des bandes lumineuses de l'image de* F.

En exécutant l'expérience, j'ai vu que les deux images juxtaposées présentent en effet l'alternance de leurs bandes obscures et lumineuses; quoique les sensations visuelles n'aient pas une précision suffisante pour que l'on puisse affirmer que les bandes noires de l'image de F′ correspondent exactement aux maxima de l'image de F, on doit cependant conclure de cette expérience que le retard, s'il existe, ne peut être qu'une fraction de la durée d'une demi-oscillation, c'est-à-dire une fraction de $\frac{1}{40000}$ de seconde.

Il me semble que, en présence de ce résultat, on doit rejeter toute explication du phénomène de Kerr fondée sur les mouvements de convection dont le diélectrique est le siège. Dans une explication de ce genre, en effet, il faudrait d'abord admettre que le mouvement peut produire la double réfraction, ce qui n'est ni prouvé ni même vraisemblable dans le cas d'un liquide aussi dénué de viscosité que le sulfure de carbone, puis supposer que, pendant la durée d'une oscillation électrique, c'est-à-dire environ $\frac{1}{20000}$ de seconde, l'état d'agitation du diélectrique se produit deux fois et s'éteint deux fois : or des alternatives aussi rapides de mouvement violent et de repos sont inconciliables avec la loi de l'inertie de la matière, en vertu de laquelle les mouvements du liquide doivent certainement persister pendant les intermittences instantanées de l'électrisation. On peut comparer, au point de vue dynamique, le diélectrique à un volant soumis à l'action d'un couple s'éteignant périodiquement pendant des temps très courts ; il est clair que ce volant, loin de s'arrêter pendant les intermittences de la force, prendra un mouvement continu, à peine influencé par la cessation momentanée de l'action du couple accélérateur.

L'objection de Röntgen, que son auteur n'avait, du reste, émise que dubitativement, est ainsi écartée, et l'on peut affirmer que la double réfraction découverte par le Dr Kerr est bien un phénomène *fondamental,* en relation *directe* avec les actions électriques.

SUR L'ÉLECTROMÈTRE A QUADRANTS;

Par M. GOUY.

1. *Objet du Mémoire.* — D'après la théorie généralement admise, les forces électriques agissant sur l'aiguille de l'électromètre à quadrants se réduisent à un couple dont le moment est donné, à un facteur constant près, par l'expression

$$(V_1 - V_2)\left(V_0 - \frac{V_1 + V_2}{2}\right),$$

en désignant par V_0, V_1 et V_2 les potentiels de l'aiguille et des deux paires de quadrants. Il en résulte que les petites déviations doivent être elles-mêmes proportionnelles à cette expression, ce que l'expérience confirme en général.

J'ai reconnu cependant que, dans un cas particulier assez important, la formule précédente se trouve entièrement en défaut; ce cas est celui de la *charge symétrique,* où les quadrants se trouvent maintenus à des potentiels assez élevés, égaux en valeur absolue, et de signes contraires, l'aiguille étant reliée à la source à étudier. On réalise ces conditions, comme on sait, en reliant les deux paires de quadrants aux deux pôles d'une pile d'un assez grand nombre d'éléments, dont le milieu est mis à la terre. D'après ce qui précède, la sensibilité devrait être proportionnelle au nombre d'éléments de la pile, et en raison inverse du couple de la suspension. On observe, au contraire, que la sensibilité est presque indépendante de ce couple, lorsqu'il est petit, et que, loin d'être proportionnelle au nombre des éléments, elle atteint un maximum pour un certain nombre d'éléments, et décroît rapidement quand ce nombre augmente.

Ces faits, remarqués en essayant de donner une grande sensibilité à l'électromètre, m'ont amené à faire une étude particulière de cet instrument. J'ai fait usage de deux électromètres à quadrants, du modèle de M. Mascart, construits par M. Carpentier, qui ne diffèrent que par la hauteur de la boîte formée par les quadrants, et d'un électromètre à secteurs plans. Comme pile de

charge, j'ai employé d'abord une pile de 300 petits éléments Callaud, puis, afin de suivre plus loin les phénomènes, une pile de 1000 éléments au bioxyde de mercure valant $1^{volt},40$ (1).

2. *Oscillations.* — La charge symétrique produit une accélération manifeste des oscillations de l'aiguille, fait en contradiction avec la théorie généralement admise, et dont l'étude nous occupera d'abord.

Dans ces expériences, l'aiguille est reliée à la terre d'une manière permanente. On la fait osciller, d'abord sous l'action de la suspension seule, les quadrants étant mis à la terre, puis en les chargeant au moyen d'un nombre croissant d'éléments. On compte un certain nombre d'oscillations, on réduit l'amortissement le plus possible, ou on le supprime en remplaçant la suspension bifilaire par un fil métallique.

On trouve invariablement que la charge symétrique produit une accélération considérable. Ainsi, l'un des électromètres Mascart (2), à vide, a une période d'oscillation simple de 13^s, avec un fil de suspension en platine, de $0^{mm},02$ de diamètre; avec 300 éléments Callaud, la période devient $5^s,2$; elle se réduit à $1^s,34$ avec 1000 éléments au bioxyde de mercure.

Voici une série d'expériences faites avec cet électromètre et la pile de 1000 éléments; n désigne le nombre d'éléments employés, et θ la durée d'une oscillation simple, en secondes.

---

(1) Ces éléments ne diffèrent de l'élément étalon à bioxyde de mercure décrit ailleurs (*Comptes rendus*, 1887) que par leurs petites dimensions et par la suppression du mercure, l'électrode positive étant simplement formée d'un fil de platine.

(2) Modèle ordinaire, hauteur intérieure de la boîte : $9^{mm},2$.

TABLEAU I.

n.	θ.	$\frac{1}{\theta^2}$.	$\frac{1}{\theta^2} - \frac{1}{\theta_0^2}$.	$\frac{1}{n^2}\left(\frac{1}{\theta^2} - \frac{1}{\theta_0^2}\right)$.
0.....	13,0	0,00592	»	»
100.....	9,4	0,0113	0,00538	0,000000538
200.....	6,0	0,0277	0,02178	0,000000544
300.....	4,07	0,0603	0,05438	0,000000604
400.....	3,3	0,0917	0,08578	0,000000536
500.....	2,62	0,146	0,14008	0,000000560
600.....	2,21	0,205	0,19908	0,000000553
700.....	1,94	0,266	0,26008	0,000000531
800.....	1,69	0,350	0,34408	0,000000537
900.....	1,48	0,457	0,45108	0,000000557
1000.....	1,45	0,555	0,54908	0,000000539

On constate que la durée d'oscillation ne dépend pas de l'amplitude, pour de petites oscillations. Le couple qui fait osciller l'aiguille est proportionnel à $\frac{1}{\theta^2}$, dont les valeurs sont données dans la troisième colonne; on voit que ce couple varie de 1 à 100 dans les limites des expériences. Il faut donc qu'il existe, en même temps que le couple directeur, dû à la suspension, un autre couple directeur, dû aux forces électriques, qui tend aussi à ramener l'aiguille au zéro, et qui agit proportionnellement à l'angle d'écart; nous l'appellerons *couple directeur électrique*. Le moment de ce couple est proportionnel à $\frac{1}{\theta^2} - \frac{1}{\theta_0^2}$, en désignant par θ_0 la durée de l'oscillation à vide; sa valeur est donnée par la quatrième colonne.

Le couple directeur électrique est indépendant de la suspension, comme on pouvait le prévoir. Ainsi le même électromètre, avec un fil plus gros ($0^{mm},05$), a une période, à vide, de $3^s,1$, et, avec 1000 éléments, de $1^s,25$. La valeur du couple directeur électrique, d'après cela, est de 0,537, en employant les unités précédentes.

Avec une suspension formée d'un seul fil de cocon, le couple de la suspension est tout à fait négligeable, et le couple électrique agit seul; la période est de $1^s,37$ avec 1000 éléments, et la valeur du couple de 0,532. L'appareil ainsi disposé fournit une démonstration très simple de l'existence du phénomène que nous étudions.

Le couple directeur électrique est proportionnel au carré du nombre d'éléments de la pile de charge. — La cinquième colonne du Tableau précédent donne le quotient du moment de ce couple par n^2, et cette quantité est constante, au degré d'approximation que comporte la mesure de θ. Cette loi s'est trouvée confirmée par toutes les expériences, et nous verrons plus loin qu'elle est d'accord avec la théorie.

Il nous reste à examiner comment varie ce couple avec la distance de l'aiguille aux quadrants. Avec les électromètres ordinaires, l'aiguille étant au milieu de la boîte formée par les quadrants, cette distance est la moitié de la hauteur de la boîte. Dans l'électromètre auquel se rapportent les résultats donnés plus haut, cette hauteur est de $9^{mm},2$; elle est de $4^{mm},8$ dans un autre électromètre, d'ailleurs identique. Les deux appareils, avec la même aiguille suspendue par un fil de cocon, donnent sensiblement la même période d'oscillation ($1^s,37$ et $1^s,38$) avec 1000 éléments.

L'électromètre à secteurs plans [1] permet de faire varier la distance dans des limites plus étendues :

Durée de l'oscillation, à vide						$8^s,7$
»	»	avec 1000 éléments, distance			13^{mm}	4,8
»	»	»	»	»	9^{mm}	4,1
»	»	»	»	»	5^{mm}	3,7
»	»	»	»	»	3^{mm}	3,3
»	»	»	»	»	2^{mm}	3,0

On peut conclure de ces diverses expériences que le couple directeur électrique varie en sens inverse de la distance de l'aiguille aux secteurs, mais que cette variation est peu sensible quand la distance est petite.

En résumé, la charge symétrique produit un couple, proportionnel au carré de la différence de potentiel des quadrants, qui tend à ramener l'aiguille dans une position symétrique par rapport aux quadrants [2]. L'existence de ce couple, que ne faisait

(1) L'aiguille de ces électromètres est assez lourde, en forme de 8; celles des deux autres sont légères, de la forme figurée dans l'Ouvrage de MM. Mascart et Joubert. Il ne paraît pas que la forme de l'aiguille joue un rôle très important dans le phénomène, mais cette question mériterait une étude particulière.

(2) En chargeant l'aiguille à de très hauts potentiels, le quadrant étant relié à

pas prévoir la théorie usuelle, va nous rendre compte de la marche de l'instrument, employé comme électromètre.

3. *Déviations.* — Avec la charge symétrique, la sensibilité de l'électromètre croît d'abord proportionnellement au nombre d'éléments de la pile de charge, puis, de moins en moins vite, passe par un maximum pour un certain nombre d'éléments, et décroît ensuite. Ainsi, avec l'électromètre auquel se rapporte le Tableau I, on a une déviation de 46^{mm} pour 1 daniell (l'échelle étant à 2^{m}), avec une pile de charge de 30 éléments Callaud; avec 60 éléments, la déviation est de 80^{mm}; le maximum est atteint vers 150 éléments, il est de 106^{mm}; puis, avec les 300 éléments, la déviation se réduit à 80^{mm}.

Ces variations sont encore plus étendues avec la pile de 1000 éléments. Le Tableau suivant donne les déviations, pour 1 daniell, avec ce même électromètre muni de trois suspensions différentes :

I, un seul fil de cocon.
II, fil de platine de $0^{mm},02$.
III, fil de platine de $0^{mm},04$.

n désigne le nombre d'éléments de la pile de charge.

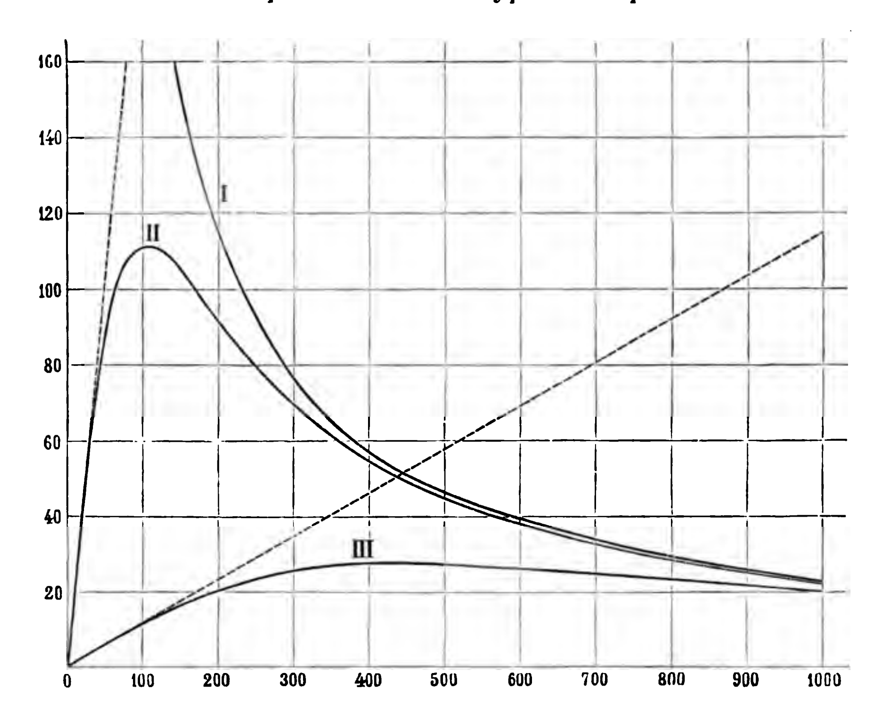
TABLEAU II.

n.	I.	II.	III.
20	»	42,5	»
60	»	97,5	»
100	231,7	111,5	12,3
140	»	107,5	»
200	116,0	92,0	21,0
300	77,7	70,0	25,8
400	58,0	54,2	27,0
500	»	45,5	26,5
600	39,0	38,0	25,8
700	»	33,0	24,3
800	29,2	28,6	22,9
900	»	25,4	21,3
1000	23,3	23,0	19,7

la terre, la période d'oscillation est sensiblement la même qu'à vide, quand l'appareil est bien réglé. En général, il y a une différence assez appréciable, soit en plus, soit en moins. Ainsi, la période à vide étant de treize secondes, elle a varié, avec 1000 éléments, de onze à quinze secondes, suivant le réglage de l'appareil; avec une centaine d'éléments, ces différences sont insensibles.

Ces résultats sont représentés dans la figure ci-dessous; *n* est porté en abscisse et la déviation en ordonnée. Les droites ponctuées, tangentes aux courbes II et III à l'origine, représentent la déviation que donne 1 daniell lorsqu'on charge, non plus les quadrants, mais l'aiguille, avec la même pile de charge.

Avec la suspension I, dont le couple est nul, la déviation est *en raison inverse du nombre n des éléments* de la pile de charge, et la courbe correspondante est une hyperbole équilatère.



Ce résultat nous montre que le couple qui tend à dévier l'aiguille est proportionnel à *n*, conformément à la théorie usuelle de l'électromètre. En effet, ce couple étant équilibré par le couple directeur électrique, qui agit seul ici pour ramener l'aiguille au zéro, et qui est exprimé par An^2, A étant une constante, la déviation sera proportionnelle à $\frac{n}{An^2} = \frac{1}{An}$.

Avec les suspensions II et III, les effets sont plus complexes. Le couple qui tend à dévier l'aiguille est évidemment le même

que précédemment, mais le couple directeur est ici donné par l'expression $An^2 + B$, B étant le moment du couple de la suspension. La déviation sera donc proportionnelle à $\frac{n}{An^2 + B}$.

Il en résulte que la déviation est proportionnelle à n, quand n est petit; qu'elle passe par un maximum pour $n = \sqrt{\frac{B}{A}}$ (¹), et qu'elle tend vers la limite $\frac{1}{An}$, quand n s'accroît; c'est la valeur qu'elle possédait avec la suspension I. Aussi l'on voit que les courbes II et III sont asymptotes à l'hyperbole I.

On voit aussi que, A étant indépendant de la suspension, la valeur de n qui produit le maximum de sensibilité est proportionnelle à $\sqrt{B}$. Ainsi, avec une pile donnée, le maximum ne sera observable que lorsque le couple de la suspension sera petit, c'est-à-dire quand l'instrument sera réglé pour avoir une grande sensibilité; dans le cas contraire, par exemple avec l'électromètre disposé pour l'étude de l'électricité atmosphérique, la portion initiale de la courbe sera seule observable, et l'instrument obéira sensiblement à la formule usuelle.

En résumé, avec la charge symétrique, le couple qui tend à dévier l'aiguille est proportionnel à la différence de potentiel des quadrants, comme l'indiquait la théorie; mais le couple directeur électrique, dont elle ne tenait pas compte, modifie complètement les phénomènes, lorsque le couple de la suspension n'est pas assez grand pour le rendre négligeable.

3. *Remarque sur l'usage de l'électromètre.* — Il résulte de ce qui précède que la charge symétrique ne permet pas de donner à l'électromètre une très grande sensibilité, puisque cela ne pourrait être obtenu qu'avec un petit nombre d'éléments de la pile de charge, et, par suite, avec des forces trop petites pour que l'appareil fût d'un bon usage. Mais la sensibilité qu'on peut obtenir est bien suffisante pour la plupart des expériences (²), et nous

(¹) On voit aisément que ce maximum est égal à la moitié de la déviation qui existerait si le *couple directement électrique* n'agissait pas, avec le même nombre d'éléments.

(²) Cette sensibilité est environ deux fois plus grande avec l'électromètre dont la boîte a une hauteur de 4^{mm},8.

allons voir que la charge symétrique présente certains avantages dans la pratique.

En premier lieu, on peut rendre la sensibilité presque indépendante des variations de la pile de charge en se plaçant au voisinage du maximum; avec une suspension formée d'un fil métallique, la sensibilité devient ainsi à peu près invariable.

Mais on peut en tirer un meilleur parti en suspendant l'aiguille par un fil métallique très fin ($0^{mm},02$), et rendant le couple directeur électrique assez notable, de telle sorte qu'il agisse presque seul pour diriger l'aiguille. L'expérience montre que ce couple directeur n'est pas sujet aux mêmes irrégularités que les suspensions, bifilaire ou unifilaire, irrégularités qui produisent en majeure partie les variations du zéro de l'instrument et limitent la précision des mesures.

Toutefois, pour obtenir la fixité du zéro, il est indispensable que les deux moitiés de la pile soient égales, ou présentent une différence très petite et constante, ce qu'il est très difficile de réaliser. En effet, avec une pile de 200 éléments, par exemple, il suffit que l'une des moitiés de la pile varie seule de $0^{volt},02$, c'est-à-dire de $0^{volt},0002$ par élément, pour que le zéro se déplace d'une quantité correspondant à $0^{volt},01$; or de pareilles variations résultent presque inévitablement des trépidations ou autres causes perturbatrices qui agissent inégalement sur les deux moitiés de la pile.

On peut lever cette difficulté d'une manière complète en reliant les quadrants aux deux extrémités d'une grande résistance métallique, traversée par un courant, et dont le milieu est relié à la terre. La pile qui fournit le courant doit être placée sur un pied isolant. Je fais usage pour cela, depuis plusieurs années, d'une pile de 300 éléments Callaud, de 30^{cm} de hauteur sur 2^{cm} de diamètre, et d'une boîte de résistance de 1 mégohm. Le courant étant très faible, il n'y a pas d'échauffement sensible des bobines, et les potentiels aux deux extrémités de la boîte restent exactement égaux en valeur absolue.

Ce dispositif, à défaut de simplicité, présente l'avantage de donner au zéro de l'instrument une fixité qu'on ne pourrait guère obtenir, par d'autres moyens. Les déplacements, dans le cours d'une séance d'observations, dépassant rarement quelques dixièmes

de millimètre, on peut aisément mesurer $0^{\text{volt}},001$. On peut employer avec avantage de l'huile au lieu d'acide sulfurique, pour amortir les oscillations de l'aiguille.

4. *Théorie.* — Les phénomènes décrits précédemment n'étant pas d'accord avec la théorie usuelle, nous devons penser que les conditions que suppose cette théorie ne sont pas suffisamment réalisées, et nous allons essayer de traiter la question à un point de vue plus général, en nous appuyant seulement sur des considérations de symétrie. Nous admettrons que la forme de l'instrument est telle que tout est symétrique par rapport à un certain plan vertical pour une position déterminée de l'aiguille, position que nous prendrons pour zéro, et qui, lorsque l'instrument est bien réglé, correspond à l'équilibre de la suspension.

Supposons d'abord l'aiguille maintenue au zéro par une force extérieure quelconque. Soient M_0, M_1, M_2 les charges de l'aiguille et des deux paires de quadrants, V_0, V_1, V_2 leurs potentiels, C_0, C_1, C_2 leurs capacités, i_1, i_2 les coefficients d'induction entre l'aiguille et les deux paires de quadrants, i_q le même coefficient entre les deux paires de quadrants (1).

D'après un théorème connu, on a

$$(1) \qquad \left\{ \begin{aligned} M_0 &= C_0 V_0 + i_1 V_1 + i_2 V_2, \\ M_1 &= i_1 V_0 + C_1 V_1 + i_q V_2, \\ M_2 &= i_2 V_0 + i_q V_1 + C_2 V_2, \end{aligned} \right.$$

et l'énergie électrique W du système sera

$$(2) \qquad W = \frac{1}{2}(M_0 V_0 + M_1 V_1 + M_2 V_2).$$

Faisons maintenant tourner l'aiguille d'un angle très petit δ, les potentiels restant constants. Le travail T produit par les forces électriques est donné par l'équation

$$T = \Delta W = \frac{1}{2}(\Delta C_0 V_0^2 + \Delta C_1 V_1^2 + \Delta C_2 V_2^2) + \Delta i_1 V_0 V_1 + \Delta i_2 V_0 V_2 + \Delta i_q V_1 V_2,$$

(1) Les autres conducteurs du système, tels que la cage de l'instrument, sont supposés en communication avec le sol, et il est inutile d'en tenir compte dans les formules qui suivent.

en désignant par ΔC_0, ΔC_1, ..., Δi_q les variations des coefficients C_0, C_1, ..., i_q produites par la rotation δ. Ces variations sont assujetties à certaines conditions, en raison de la symétrie du système. ΔC_0 ne dépend pas du signe de δ; on pourra donc poser, en négligeant les puissances de δ supérieures à la deuxième,

$$\Delta C_0 = \alpha\delta^2;$$

on aura de même

$$\Delta i_q = \beta\delta^2.$$

Quant à ΔC_1 et ΔC_2, ils échangent leurs valeurs quand δ change de signe ; on aura donc

$$\Delta C_1 = \gamma\delta + \lambda\delta^2,$$
$$\Delta C_2 = -\gamma\delta + \lambda\delta^2,$$

et de même

$$\Delta i_1 = \mu\delta + \nu\delta^2,$$
$$\Delta i_2 = -\mu\delta + \nu\delta^2,$$

α, β, γ, λ, μ et ν étant des coefficients caractéristiques de l'appareil.

Il vient donc

$$(3)\quad \begin{cases} T = \left[\frac{1}{2}\gamma(V_1^2 - V_2^2) + \mu V_0(V_1 - V_2)\right]\delta \\ \quad + \left[\frac{1}{2}\alpha V_0^2 + \frac{1}{2}\lambda(V_1^2 + V_2^2) + \nu V_0(V_1 + V_2) + \beta V_1 V_2\right]\delta^2. \end{cases}$$

Si l'on pose

$$(4)\quad \begin{cases} C = \frac{1}{2}\gamma(V_1^2 - V_2^2) + \mu V_0(V_1 - V_2), \\ C' = \alpha V_0^2 + \lambda(V_1^2 + V_2^2) + 2\nu V_0(V_1 + V_2) + 2\beta V_1 V_2. \end{cases}$$

l'équation (3) peut s'écrire

$$T = \int_0^\delta (C + C'\delta)\, d\delta.$$

Cette équation nous montre que les forces électriques appliquées à l'aiguille peuvent être réduites à deux couples agissant simultanément :

1° Un couple dont le moment C est indépendant de δ; il tend à

dévier l'aiguille dans le sens des δ positifs, si $C > o$; dans le sens contraire si $C < o$.

2° Un couple dont le moment $C'\delta$ change de signe avec δ et s'annule pour $\delta = o$; c'est le *couple directeur électrique* dont nous avons reconnu l'existence expérimentalement. Il tend à ramener l'aiguille au zéro, de quelque côté qu'elle s'en écarte, si l'on a $C' < o$, et à l'écarter toujours du zéro, si l'on a $C' > o$.

Si l'aiguille avait de très grandes dimensions, comme le suppose la théorie usuelle, il est aisé de voir que l'on aurait

$$\alpha = \beta = \lambda = \nu = o, \qquad \text{et} \qquad \mu = -\gamma.$$

Il viendrait donc, dans ce cas,

$$C' = o$$

et

$$C = \gamma\left[\frac{1}{2}(V_1^2 - V_2^2) - V_0(V_1 - V_2)\right] = -\gamma(V_1 - V_2)\left(V_0 - \frac{V_1 + V_2}{2}\right),$$

ce qui est l'expression usuelle. C'est donc la limitation de l'aiguille qui produit dans le fonctionnement de l'appareil les effets que nous étudions.

Examinons maintenant quelques cas particuliers, en vue de connaître le rôle des divers coefficients qui entrent dans les formules (4).

Si l'on fait osciller l'aiguille en la chargeant et mettant les quadrants à la terre, il vient $C = o$, $C' = \alpha V_2^0$. L'aiguille oscille sous l'action du couple C' et de la suspension. L'expérience montre que C' est peu différent de zéro ([1]). On pouvait le prévoir en remarquant que la capacité C_0 de l'aiguille est indépendante de δ, si l'instrument est bien construit et réglé; c'est-à-dire si la boîte formée par les quadrants est de révolution autour de l'axe de rotation de l'aiguille, les fentes qui séparent les quadrants étant trop petites pour avoir un effet sensible; on doit donc avoir sensiblement

$$\alpha = o.$$

([1]) Page 100, en note.

Il en serait évidemment de même si l'on faisait $V_0 = o$, $V_1 = V_2$; on doit donc avoir sensiblement, sous les mêmes conditions,

$$\lambda = -\beta.$$

Il en serait encore de même pour $V_0 = V_1 = V_2$; on a donc sensiblement

$$\nu = o.$$

Remarquons enfin que l'équilibre de l'aiguille ne dépend que des différences des potentiels V_0, V_1 et V_2, et non de leurs valeurs absolues, pourvu que l'aiguille soit efficacement protégée par la boîte formée par les quadrants (¹); on doit donc avoir $C = o$ pour $V_0 = \frac{V_1 + V_2}{2}$, et par suite

$$\gamma = -\mu.$$

En tenant compte de ces remarques, on obtient les expressions très approchées

$$(5) \qquad \begin{cases} C = -\gamma(V_1 - V_2)\left(V_0 - \dfrac{V_1 + V_2}{2}\right), \\ C' = \lambda(V_1 - V_2)^2. \end{cases}$$

L'expression de C est celle que donne la théorie usuelle.

Oscillations avec la charge symétrique. — L'aiguille étant mise à la terre, on a

$$V_0 = o, \qquad V_1 = -V_2$$

et, par suite,

$$C = o \qquad \text{et} \qquad C' = 2V_1^2(\lambda - \beta),$$

ou sensiblement

$$C' = 4\lambda V_1^2.$$

Le couple directeur électrique C' est proportionnel au carré de la différence de potentiel des quadrants, comme l'a montré l'expérience. Bien que λ soit sans doute fort petit en valeur absolue, ce couple peut devenir très notable si V_1^2 est très grand.

(¹) Ou bien assez éloignée de la cage de l'instrument pour que celle-ci n'ait pas d'effet appréciable.

Déviation. — En désignant, comme précédemment, par B le couple de la suspension, le moment du couple qui tend à ramener l'aiguille au zéro est $(B - C')\delta$ (¹); le couple C tend à l'en écarter; par suite, l'équation d'équilibre sera

$$\delta = \frac{C}{B - C'}. \tag{6}$$

Avec la charge symétrique, cette expression devient, en négligeant le terme αV_0^2, qui est ici tout à fait insensible, V_0 n'étant pas très grand,

$$\delta = \frac{2\mu V_0 V_1}{B - 2(\lambda - \beta)V_1^2},$$

ou sensiblement

$$\delta = -\frac{\lambda V_0 V_1}{B - 2\lambda V_1^2},$$

expression de même forme que celle que nous avait donnée l'expérience.

Avec la charge de l'aiguille, l'équation (6) ne peut pas être simplifiée dans le cas général. Mais, si les potentiels des quadrants ne sont pas très différents, C′ sera très petit, et, dans l'hypothèse contraire, B est nécessairement très grand, de telle sorte que la formule usuelle sera applicable.

En reliant l'aiguille à un des quadrants, et mettant l'autre à la terre, suivant la méthode de M. Joubert, on aura

$$V_0 = V_1, \qquad V_2 = 0,$$

et par suite

$$\delta = -\frac{\gamma V_0^2}{2(B_2 - \lambda V_0^2)};$$

il est facile de voir que le terme de λV_0^2 sera insensible, pour les mêmes raisons.

En résumé, avec un instrument bien construit, deux coefficients seulement, γ et λ, sont nécessaires à connaître pour calculer les effets de l'appareil. Le premier est donné par la théorie usuelle; le second, qui joue un rôle essentiel dans la charge symétrique, paraît au contraire fort difficile à calculer, mais on peut aisément les déterminer tous deux par l'expérience.

(¹) On se souvient que $C' < 0$ quand le couple directeur électrique tend à ramener l'aiguille au zéro.

RECHERCHES SUR L'APPLICATION DU POUVOIR ROTATOIRE A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS FORMÉS PAR L'ACTION DU MOLYBDATE D'AMMONIAQUE SUR LES SOLUTIONS D'ACIDE TARTRIQUE;

PAR M. D. GERNEZ.

J'ai montré précédemment [1] que les solutions d'acide tartrique droit, mises en contact avec un grand nombre de substances sans action propre sur la lumière polarisée, peuvent éprouver des modifications qui se traduisent par un changement considérable dans la nature et la grandeur de leur pouvoir rotatoire, qui peut devenir, lorsqu'on emploie certaines substances, trente, quarante et jusqu'à soixante fois plus grand qu'il n'était avant l'addition de ces composés.

J'ai fait voir que l'on pouvait arriver à une interprétation relativement simple des phénomènes observés, si l'on comparait entre eux les résultats obtenus en faisant agir, sous le même volume et à la même température, sur un poids donné d'acide tartrique, des poids d'une autre substance représentant des fractions ou des multiples simples d'équivalents et j'ai indiqué les nombres relatifs à l'action qu'exercent sur une solution d'acide tartrique droit des poids de molybdate de soude graduellement croissants. L'inspection de ces nombres conduit aux remarques suivantes : 1° lorsqu'on ajoute à 1 équivalent d'acide tartrique des poids de molybdate de soude progressivement croissants jusqu'à $\frac{1}{2}$ équivalent, les rotations sont rigoureusement proportionnelles aux quantités de molybdate de soude; 2° pour des quantités de ce sel comprises entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{2}{3}$ d'équivalent, les rotations augmentent encore de quantités égales pour des additions égales, mais l'augmentation est plus grande que dans le cas précédent; 3° pour des additions ultérieures et jusqu'à 1 équivalent de molybdate de soude, les rotations continuent à augmenter; 4° dès que le poids de molybdate de soude atteint 1 équivalent, la rotation prend une valeur maxima qui n'éprouve qu'une très faible diminution pour

---

(1) *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 383.

des additions ultérieures qui peuvent porter la quantité totale à 7 équivalents.

On peut interpréter ces résultats en admettant que, dès que la première quantité de molybdate de soude est mise au contact de l'acide tartrique, elle se combine en totalité avec une partie de cet acide ([1]) pour donner un composé dont le pouvoir rotatoire est beaucoup plus grand que celui de l'acide, composé qui continue à se former pour chaque addition nouvelle de molybdate de soude jusqu'à ce que le poids total soit de $\frac{1}{2}$ équivalent.

Ce composé serait formé de 1 équivalent d'acide tartrique uni à $\frac{1}{2}$ équivalent de molybdate de soude et serait représenté par

$$C^8H^6O^{12}\tfrac{1}{2}(NaO, MoO^3).$$

L'addition de nouvelles quantités de sel donnerait lieu à la formation d'un nouveau composé, qui coexisterait dans le liquide avec une partie graduellement décroissante du premier jusqu'à la complète transformation de celui-ci. Ce résultat serait atteint lorsque tout l'acide tartrique se serait uni à 1 équivalent de molybdate de soude. Ce nouveau composé

$$C^8H^6O^{12}, NaO, MoO^3$$

aurait une stabilité assez grande pour n'être que très peu modifié par l'addition de six autres équivalents de molybdate de soude.

J'ai étudié, par le même procédé et avec le même dispositif expérimental, l'action qu'exerce le molybdate d'ammoniaque sur les solutions d'acide tartrique droit : les expériences ont été un peu plus laborieuses en raison de la coloration assez rapide des solutions, par suite de la réduction du molybdate d'ammoniaque.

Je transcrirai ici les données numériques d'une seule des séries d'expériences que j'ai effectuées : c'est la plus complète, et les autres, moins étendues dans un sens ou dans l'autre, conduisent tout à fait aux mêmes conséquences. Elle comprend l'étude de

---

([1]) Le pouvoir rotatoire de ces composés étant très grand par rapport à celui de l'acide tartrique (il peut s'élever à trente-huit fois ce dernier), l'action de l'acide tartrique non combiné est assez faible pour que, dans la différence des rotations correspondant à deux expériences consécutives, elle soit de l'ordre des erreurs expérimentales.

vingt et un liquides obtenus en ajoutant à 1 équivalent d'acide tartrique des quantités de molybdate d'ammoniaque croissant graduellement depuis $\frac{1}{512} = \frac{1}{2^9}$ d'équivalent jusqu'à $1^{\text{éq}},5$.

On les obtenait en dissolvant $2^{\text{gr}},5$ d'acide tartrique dans l'eau distillée, ajoutant la quantité pesée de molybdate d'ammoniaque et l'eau distillée suffisante pour amener le volume total à occuper 100^{cc} à la température de 17°, qui était aussi celle à laquelle on effectuait les mesures de rotations. La solution d'acide tartrique non additionnée de sel et observée dans le même tube de $105^{\text{mm}},7$ de longueur donnait une rotation de 0°21',6.

Poids de molybdate d'ammoniaque.	Équivalents de ce sel pour $1^{\text{éq}}$ d'acide tartrique exprimés en $\frac{1}{128}$ d'équivalent.	Rotations observées.	Variations de la rotation pour des poids égaux de sel.
gr		° '	
0,000	0,0	0.21,6	
0,0402	0,25	0.32,0	41,6
0,0805	0,5	0.42,5	42,0
0,161	1,0	1. 2,0	39,0
0,2415	1,5	1.21,0	38,0
0,322	2,0	1.41,0	40,0
0,482	3,0	2.21,0	40,0
0,644	$4 = \frac{1}{32}$	2.57,0	36,0
0,965	6,0	4. 5,0	34,0
1,288	8,0	5. 3,0	29,0
1,931	12,0	6.52,0	28,0
2,575	16,0	8.49,0	29,0
3,8625	24,0	13.22,0	34,0
5,150	$32 = \frac{1}{4}$	17.38,0	32,0
6,4375	40,0	19.50,0	16,0
6,866	$42,66 = \frac{1}{3}$	20.39,0	18,0
7,725	48,0	20.36,0	— 0,56
9,0125	56,0	20.35,0	— 0,12
10,300	64,0	19.47,0	— 6,00
15,450	96,0	17.28,0	— 4,34
20,600	128 = 1	16.44,0	— 1,37
30,900	192 = 1,5	16.33,0	— 0,17

L'examen de ces nombres conduit aux remarques suivantes : 1° les premières rotations croissent de quantités rigoureusement

égales lorsqu'on ajoute des poids égaux de molybdate d'ammoniaque jusqu'à ce que ce poids soit à peu près $\frac{1}{32}$ d'équivalent de ce sel ; pour des poids plus grands, jusqu'à $\frac{1}{4}$ d'équivalent, les nombres s'écartent un peu de la proportionnalité ; 2° pour des quantités de sel comprises entre $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{3}$ d'équivalent, l'augmentation de rotation rapportée au même poids de sel change brusquement et devient à très peu près moitié de ce qu'elle était ; 3° on observe un maximum dont la grandeur est cinquante-sept fois la rotation de l'acide tartrique et qui correspond à un poids de molybdate d'ammoniaque égal à $\frac{1}{3}$ d'équivalent ; la rotation est très sensiblement constante pour des variations de poids de sel s'étendant de $\frac{42,66}{128}$ à $\frac{56}{128}$ d'équivalent ; 4° pour des quantités plus grandes, la rotation diminue et prend une valeur à très peu près constante lorsque le poids de sel atteint 1 équivalent.

Ces résultats se prêtent à une interprétation analogue à celle que nous avons donnée pour le cas du molybdate de soude. Le molybdate d'ammoniaque, ajouté peu à peu à l'acide tartrique en excès, se combinerait en totalité avec une fraction de l'acide tartrique employé jusqu'à ce que le poids de sel fût de $\frac{1}{4}$ d'équivalent. Il se formerait une combinaison représentée par la formule

$$C^8H^6O^{12}, \tfrac{1}{4}(7MoO^3, 3AzH^4O, 4HO).$$

Cette combinaison éprouverait une modification brusque lorsque la quantité de molybdate d'ammoniaque passerait de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{4}$ d'équivalent. Il y aurait alors, aux dépens de tout l'acide tartrique et de la totalité du sel, formation d'un composé dont la formule serait

$$C^8H^6O^{12}, \tfrac{1}{3}(7MoO^3, 3AzH^4O, 4HO).$$

Ce composé, correspondant à la rotation maxima, est assez stable puisqu'il résiste aux additions de sel allant de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{2}$ équivalent environ.

Pour des quantités de sel plus grandes, ce composé se transformerait en un autre de pouvoir rotatoire plus faible et qui serait formé d'équivalents égaux d'acide et de sel

$$C^8H^6O^{12}, 7MoO^3 3AzH^4O, 4HO.$$

Ce composé, stable dans des limites relativement étendues, per-

sisterait malgré l'addition de $\frac{1}{2}$ équivalent de molybdate d'ammoniaque qui n'aurait sur la combinaison qu'un effet à peine appréciable.

Ainsi le molybdate d'ammoniaque, comme le molybdate de soude, donne avec l'acide tartrique des combinaisons dont le pouvoir rotatoire est considérable; les plus nettes de ces combinaisons correspondent à un maximum. Or, tandis que pour le molybdate de soude le maximum se produit pour équivalents égaux de ce sel et d'acide tartrique, avec le molybdate d'ammoniaque il se produit lorsqu'on emploie $\frac{1}{3}$ d'équivalent de ce sel. Mais, si l'on considère que l'équivalent du molybdate d'ammoniaque contient 3 équivalents de base, tandis que celui du sel de soude n'en contient qu'un seul, on reconnaît que la rotation maxima correspond à la formation de composés qui pour 1 équivalent d'acide contiennent tous deux 1 équivalent de base.

Il résulte évidemment de ces expériences que l'addition de ces sels en quantités progressivement croissantes aux solutions d'acide tartrique ne donne pas lieu à autant de combinaisons qu'on réalise de liquides ayant une composition particulière, mais qu'il se forme au sein des liquides un petit nombre de composés dont quelques-uns sont très stables et qui résultent, comme dans le cas des composés ordinaires, de l'union de nombres simples d'équivalents de chaque substance. Il faut donc renoncer à l'hypothèse de l'existence de combinaisons en proportions continûment variables par laquelle Biot avait cru pouvoir traduire ses expériences, exactes d'ailleurs, sur les acides tartrique et borique.

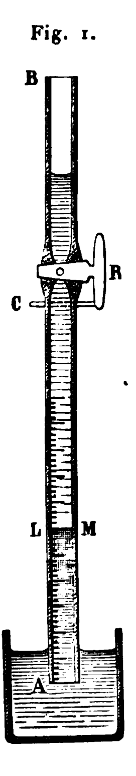
PROCÉDÉ NOUVEAU POUR ÉTUDIER LA DIFFUSION DES ACIDES;

PAR M. L. CHABRY.

Je me suis servi, pour étudier la diffusion des acides, d'un appareil simple qui m'a donné plusieurs résultats satisfaisants. Il se compose d'un tube de verre à robinet AB (*fig.* 1) mesurant environ 30^{cm} de hauteur et 5^{mm} de diamètre interne et gradué en millimètres dans sa partie inférieure. Ce tube plonge verti-

calement dans une cuve de verre posée sur un plateau qui permet de l'élever ou de l'abaisser à volonté. La cuve est remplie de la solution acide à étudier et le tube d'eau distillée légèrement teintée en bleu par de l'orcéine; l'acide, en s'élevant par diffusion dans le tube, détermine le virage au rouge de l'orcéine et la limite

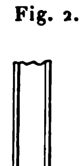
Fig. 1.



LM des zones bleue et rouge est parfaitement tranchée pendant plus d'un jour. Ce dispositif permet donc de savoir à quelle hauteur les molécules acides se sont élevées, au bout d'un temps donné, en nombre suffisant pour déterminer le virage de la matière colorante. On met l'appareil en marche de la manière suivante : la cuve étant écartée, on remplit par aspiration le tube AB dans toute sa hauteur et l'on ferme le robinet; on élève ensuite la cuve acide jusqu'à ce que l'extrémité A du tube plonge au-dessous de la surface acide, de 2^{cm} environ. Ce mouvement doit avoir lieu sans secousse pour éviter les remous et la pénétration dans le tube

soit d'une goutte d'acide, soit d'une bulle d'air. Malgré les précautions prises, il pénètre toujours un peu d'acide et l'on chasse celui-ci en tournant le robinet R, de manière à faire descendre en masse toute la colonne d'orcéine et à la faire même un peu déborder par l'extrémité inférieure. L'orcéine qui reflue en dehors remonte aussitôt le long de la paroi extérieure du tube et gagne la surface de l'acide sans se mélanger à celui-ci. Pendant que le robinet reste ouvert (et pour que l'ouverture du robinet soit très faible, il est muni d'un butoir C qui limite sa rotation), on voit la solution d'orcéine former à l'extrémité A du tube un petit dôme D convexe enveloppé d'une chemise rouge E à son contact avec l'acide, comme le montre la *fig.* 2. Dès qu'on ferme le robinet, ce

Fig. 2.



dôme s'aplatit et, au moment où la zone rouge pénètre dans le tube, elle est parfaitement plane et horizontale. Les temps sont comptés à partir de cet instant. L'ascension est d'abord fort rapide et il faut s'aider pour l'observation d'un chronomètre et d'un microscope. Le microscope disposé horizontalement en face du tube est armé d'un grossissement de 40 diamètres environ et muni d'un micromètre divisé en 100 parties dont chacune couvre au foyer $\frac{1}{20}$ de millimètre. L'observation se fait avec le plus de facilité en notant au chronomètre le passage de la zone bleu rouge devant chaque division du micromètre. Après cinq minutes, la vitesse est assez ralentie pour pouvoir continuer l'observation à l'œil nu. On peut répéter plusieurs fois de suite l'observation du début : il suffit de tourner un peu le robinet et de chasser le liquide rougi. Ce reflux n'altère pas la solution acide, car tout le liquide rejeté est aussitôt entraîné à la surface et il ne peut se mélanger à l'acide que par une diffusion ultérieure s'effectuant de bas en haut dans la cuve et demandant plusieurs heures avant d'atteindre l'orifice du tube. On retrouve donc les mêmes hauteurs de diffusion dans

plusieurs expériences consécutives, sans qu'il soit besoin de changer ni l'acide ni la solution d'orcéine. Pour être assuré de la bonne fermeture du robinet, il est bon de noter chaque fois le niveau de la colonne liquide qui le surmonte et qui ne doit pas varier pendant la durée d'une expérience.

Avant de chercher avec cet appareil comment varie la hauteur de diffusion en fonction du temps, j'ai fait un certain nombre d'essais préliminaires qui ont montré que : 1° le diamètre du tube à diffusion n'a pas d'influence sur le phénomène pour une variation de $0^{mm},5$ à 15^{mm} de rayon; 2° la capacité de la cuve n'a pas d'influence dès qu'elle excède un certain minimum; ainsi une cuve de 3^{cm} de côté équivaut à un milieu indéfini pour une expérience de plusieurs jours de durée; 3° la profondeur de la plongée du tube dans l'acide n'a pas d'influence dès qu'elle atteint un certain minimum : ainsi une plongée de 5^{mm} et de 5^{cm} donne les mêmes résultats; 4° la pesanteur et par conséquent la verticalité absolue du tube n'ont pas d'influence, comme je le montrerai plus loin; 5° la solution d'orcéine étant *neutre*, son titre n'a pas d'influence, aussi employai-je de préférence une solution saturée qui donne pendant plus longtemps une séparation nette des zones bleue et rouge.

Au contraire, le degré de concentration de l'acide et la température ont une influence manifeste. A défaut d'un local à température constante, je me suis bien trouvé d'enfermer tout l'appareil dans une caisse de liège munie de fenêtres pour l'observation; aucune expérience précise n'est possible avec un appareil librement exposé dans le laboratoire. Voici le Tableau des résultats d'une expérience : la première colonne indique le temps T écoulé depuis le passage de la tranche bleu rouge à l'orifice inférieur; la deuxième colonne indique la hauteur de la zone bleu rouge au-dessus de l'orifice; la troisième colonne indique la hauteur calculée d'après la formule $h = 1,9\sqrt{T}$; la quatrième colonne, la différence entre les chiffres calculés et observés; la cinquième colonne contient le rapport $\frac{H}{\sqrt{T}}$, et la sixième colonne les valeurs moyennes de ce rapport prises de cinq en cinq observations.

Durée de l'expérience T.	Hauteur observée H.	Hauteur calculée *h*.	Différence H − *h*.	Rapport $\frac{H}{\sqrt{T}}$.	Moyennes du rapport précédent.
h m s					
0. 0. 6	0,5	0,601	−0,101	1,581	
0. 0.11	0,75	0,814	−0,064	1,751	
0. 0.20	1,0	1,096	−0,096	1,732	1,724
0. 0.30	1,25	1,343	−0,093	1,768	
0. 1.15	2,0	2,124	−0,124	1,788	
0. 1.50	2,5	2,572	−0,072	1,846	
0. 2.35	3,0	3,053	−0,053	1,866	
0. 3.25	3.5	3,512	−0,012	1,893	1,826
0. 4.30	4,0	4,030	−0,030	1,885	
0. 6.40	4,5	4,905	−0,405	1,743	
0. 7.35	5,0	5,232	−0,232	1,816	
0. 9.15	6,0	5,778	+0,222	1,973	
0.14.30	7,5	7,235	+0,265	1,969	1,936
0.21. 0	9,0	8,707	+0,293	1,964	
0.26. 0	10,0	9,688	+0,312	1,961	
0.34. 0	11,5	11,079	+0,421	1,972	
3.00. 0	26,0	25,494	+0,506	1,938	
4.10. 0	31,0	30,180	+0,820	1,960	1,941
7.50. 0	42,0	41,190	−0,190	1,937	
18.20. 0	63,0	63,015	+0,015	1,900	

Dans ce Tableau et dans ceux qu'on trouvera plus loin, le temps est exprimé en heures, minutes et secondes; dans les calculs, on a pris pour unité de temps la minute et pour unité de longueur le millimètre.

On voit que le rapport $\frac{H}{\sqrt{t}}$ est sensiblement constant et qu'en admettant pour sa valeur moyenne le chiffre 1,9, on peut calculer la hauteur de diffusion par la formule $H = 1,9\sqrt{T}$. En se reportant aux lois de Fourier sur la conductibilité de la chaleur, lois qui d'après Fick valent aussi pour la diffusion, la signification de ce résultat est fort simple. La tranche limite est en effet une couche de composition constante, car elle contient le minimum d'acide nécessaire au virage; or on sait, d'après Fourier, que dans un mur indéfini une tranche à température constante s'éloigne de la face chaude du mur en raison de la racine carrée du temps. L'acide voyage donc dans notre tube comme s'y propagerait la chaleur et nous avons une nouvelle confirmation de la loi de Fick. S'agit-il

ici d'une loi rigoureuse ou simplement d'une loi d'approximation? C'est là un point aujourd'hui encore très contesté. Mes expériences me rallient à l'opinion de Weber et de Stefan qui ne voient, dans la loi de Fick, qu'une approximation. On voit, en effet, dans le Tableau que la valeur moyenne du rapport $\frac{H}{\sqrt{T}}$ va en croissant d'une manière assez régulière.

Toutefois, si l'on considère l'incertitude qui accompagne le début de l'expérience, principalement en ce qui concerne le niveau à partir duquel il faut compter les hauteurs (niveau que je prends à l'orifice intérieur du tube, mais qu'on pourrait prendre un peu plus bas en considérant le dôme formé pendant le reflux), on pourrait croire que la loi de Fick n'est pas sûrement infirmée par les résultats précédents. J'ai donc fait des expériences pour élucider ce point spécial. En renouvelant d'une manière continue (à raison de 2^{lit} en quatorze heures) le liquide acide de la cuve, j'ai, il est vrai, obtenu les mêmes résultats que précédemment, mais l'expérience est passible de la même objection relativement à l'incertitude du début. Pour éliminer celle-ci, j'ai eu recours à l'artifice suivant : la diffusion a lieu non plus dans une colonne d'eau, mais dans une colonne solide de gélatine teintée par l'orcéine; la gélatine étant coulée dans le tube gradué, il n'y a plus d'agitation à craindre des couches en diffusion et la mise en marche s'effectue de la manière la plus simple et à un instant parfaitement déterminé.

Voici les résultats d'une expérience; les chiffres de la première colonne indiquent le temps T, ceux de la deuxième la hauteur H de la diffusion observée, ceux de la troisième le rapport $\frac{H}{\sqrt{T}}$; la quatrième colonne contient la valeur de h calculée par la formule $h = 0,9244\sqrt{T}$, et la cinquième colonne les différences entre les résultats du calcul et de l'observation. Ces différences, bien que faibles, suivent, comme on va le voir, une loi parfaitement régulière.

Durée de l'expérience T.	Hauteur observée H.	Hauteur calculée *h*.	Différence H — *h*.	Rapport $\frac{H}{\sqrt{T}}$.
m s				
2.00	1,0	1,307	—0,307	0,707
2.30	1,25	1,461	—0,211	0,790
3.15	1,5	1,666	—0,160	0,822
4.10	1,75	1,886	—0,130	0,858
5.15	2,0	2,118	—0,118	0,872
6.30	2,25	2,356	—0,106	0,883
7.50	2,5	2,587	—0,087	0,893
9.15	2,75	2,811	—0,061	0,904
10.45	3,0	3,030	—0,030	0,915
12.45	3,25	3,301	—0,051	0,910
14.35	3,5	3,530	—0,030	0,916
16.35	3,75	3,773	—0,023	0,920
18.35	4,0	3,962	+0,042	0,928
20.45	4,25	4,210	+0,040	0,933
2.,24	555	4,425	+0,075	0,940
25.35	4,75	4,675	+0,075	0,939
28.15	5,0	4,913	+0,087	0,941
33.15	5,5	5,330	+0,170	0,954
43.0	6,25	6,061	+0,189	0,953
49.15	6,75	6,487	+0,213	0,961
60.30	7,5	7,250	+0,250	0,956

On voit par ce Tableau que la diffusion marche dans la gélatine avec beaucoup plus de régularité que dans l'eau, ce qui tient à l'absence de tout mélange des couches en diffusion.

Le rapport $\frac{H}{\sqrt{T}}$ croît régulièrement pendant la première demi-heure; après ce temps, sa valeur, devenue sensiblement constante, ne présente plus que les oscillations dues aux erreurs d'observation.

De ce qui précède, il résulte que la loi de Fick n'est qu'approchée et que l'étude de la loi réelle de la diffusion des sels devra être reprise par la méthode de l'état stationnaire avec un dispositif plus ou moins analogue à celui de Fick. Les recherches par l'état variable qui constituent une excellente méthode de vérification se prêtent malaisément, en effet, à la recherche élémentaire des lois des phénomènes.

L'artifice qui consiste à immobiliser l'eau par l'addition de gé-

latine m'a permis de constater que la hauteur de diffusion ne dépend que de la température et de la concentration de l'acide et nullement de la forme et des autres conditions de mon appareil. Il m'a permis également de reconnaître l'absence de toute action de la pesanteur, contrairement à ce qu'avait pensé Fick et conformément aux résultats obtenus par Stéfan avec le gaz acide carbonique. La vérification se fait facilement avec deux tubes emplis de gélatine colorée, dans l'un desquels la diffusion a lieu de bas en haut, tandis qu'elle a lieu dans l'autre de haut en bas; les hauteurs de diffusion sont rigoureusement égales. On peut faire l'expérience d'une autre manière à l'aide d'un tube de gélatine dont une extrémité aboutit dans une cuve acide et dont l'autre arrive au centre d'un flacon rempli également de gélatine colorée. Lorsque l'acide arrive à la seconde extrémité du tube, il diffuse également dans toutes ces directions en formant dans le flacon une sphère rouge parfaitement régulière dont le diamètre s'accroît peu à peu.

Les recherches qui précèdent ont eu pour but primitif des applications à la Physiologie; je désirais savoir si la loi de Fick est encore applicable à la diffusion dans une masse de structure aussi compliquée qu'un tissu animal. J'ai pris pour objet d'étude un cartilage hyalin que j'ai taillé en prisme et teinté à l'orcéine; j'ai introduit ce cartilage dans un tube gradué en remplissant l'intervalle entre le prisme et le tube par une huile transparente, pour éviter toute intervention de la capillarité ou de l'évaporation. L'acide s'est élevé dans la colonne cartilagineuse à peu près suivant la loi de Fick, mais avec plus de lenteur que dans la gélatine, comme le montrent les chiffres ci-dessous :

Durée de l'expérience T.	Hauteur observée H.	Hauteur calculée *h*.	Différence H − *h*.	Rapport $\frac{H}{\sqrt{T}}$.
h m				
0. 7	2	1,9	+0,1	0,756
16.50	25	23,8	+1,2	0,786
24.50	29	28,9	+0,1	0,751
64.40	44?	46,7	−2,7	0,706

Les hauteurs ont été calculées d'après $h = 0,75\sqrt{T}$, c'est-à-dire

en prenant 0,75 pour valeur moyenne de $\frac{H}{\sqrt{T}}$. Cette expérience, sur le tissu mort, indique vraisemblablement comment la diffusiou se fait pendant la vie dans le même tissu et concourt à expliquer la lenteur de la nutrition du cartilage. On voit par là quel intérêt s'attache pour les physiologistes à établir si la loi de Fick est applicable aux tissus vivants et structurés avec le même degré d'approximation qu'aux substances solides et amorphes et aux milieux liquides.

SUR UN MÉMOIRE DE M. ROBERT VON HELMHOLTZ : « SUR LA VARIATION DU POINT DE CONGÉLATION » ;

PAR M. P. DUHEM.

Le numéro de janvier du *Journal de Physique* contient une analyse d'un Mémoire de M. R. von Helmholtz *Sur la variation du point de congélation calculée au moyen de la tension de vapeur de la glace*. Je désirerais présenter quelques observations au sujet de la priorité des méthodes employées dans la partie théorique de ce Mémoire.

Le § II du Mémoire de M. R. von Helmholtz est consacré à l'étude des tensions de vapeur de l'eau et de la glace, étude qui a fait l'objet des travaux de G. Kirchhoff et de M. Moutier. M. R. von Helmholtz reconnaît d'ailleurs les droits de priorité de ces deux physiciens; mais il emploie, pour exposer leurs recherches, la forme même que j'ai donnée dans mon Ouvrage sur le potentiel thermodynamique. C'est ainsi que les équations ($2c$) et ($3b$) sont respectivement identiques aux équations données à la page 28 et à la page 27 de mon Mémoire; que la définition du triple point (p. 407) n'est que la traduction en langage ordinaire des formules que j'ai données; j'ajouterai que M. R. von Helmholtz avoue (p. 410) n'avoir pas eu entre les mains le Mémoire même de M. J. Moutier où les résultats en question sont exposés sous une forme un peu différente.

Le § IV du Mémoire de M. R. von Helmholtz est consacré à la variation du point de fusion par la dissolution. Il y démontre cette

loi de M. Koláček : *Le point de congélation d'une dissolution est la température où la tension de vapeur de la dissolution est identique à la tension de vapeur de la glace.* Pour démontrer cette proposition, il s'appuie sur celle-ci : *Le point de congélation de la dissolution est celui où la fusion de la glace en la dissolution ne produit aucune variation d'énergie libre.* Or cette loi est celle sur laquelle repose tout le § II du Chap. I de la deuxième Partie de mon Ouvrage. J'ajouterai que M. R. von Helmholtz applique, pour démontrer la loi de M. Koláček, la loi de Mariotte et de Gay-Lussac à la vapeur d'eau, tandis que mes formules en donnent immédiatement une démonstration rigoureuse.

Supposons que la température T, sous la tension de vapeur saturée P de la glace, soit le point de congélation d'une dissolution de dilution h. On a (*Le pot. therm.*, p. 127)

$$F(h, P, T) = G(P, T),$$

F étant la fonction potentielle de l'eau dans la dissolution, G le potentiel thermodynamique de l'unité de poids de glace. La pression P étant la tension de vapeur saturée de la glace, on a (*Le pot. therm.*, p. 20)

$$G(P, T) = \Phi(P, T),$$

Φ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de poids de vapeur d'eau.

La tension ϖ de vapeur saturée de la dissolution à la température T est donnée par (*Le pot. therm.*, p. 37)

$$F(h, \varpi, T) = \Phi(\varpi, T).$$

On voit donc que l'on a

$$P = \varpi.$$

C'est la loi de M. Koláček.

SUR UN MÉMOIRE DE M. MAX PLANK AYANT POUR TITRE : « SUR LE PRINCIPE DE L'ACCROISSEMENT DE L'ENTROPIE;

PAR M. P. DUHEM.

M. Max Planck a publié, sous ce titre, durant l'année 1887, trois Mémoires ([1]) ayant pour objet l'étude thermodynamique des équilibres chimiques. Le dernier de ces Mémoires est destiné à reprendre sous une forme plus complète et plus générale le contenu des deux premiers : nous pouvons donc nous contenter d'analyser ce troisième Mémoire, en suivant l'ordre adopté par l'auteur.

CHAP. I. *Équations générales.* — M. Clausius a énoncé, comme l'on sait, cette proposition, conséquence immédiate de ses idées sur les cycles non réversibles : *L'entropie d'un système qui ne présente aucun échange de chaleur avec l'extérieur croît dans toutes les transformations que peut subir ce système.* Ce principe a été pris par M. Hortsmann comme point de départ de la théorie de la dissociation; d'après M. Hortsmann, l'équilibre s'établit dans un système lorsque l'entropie de ce système est devenue aussi grande que possible.

Dans mon Ouvrage *Sur le potentiel thermodynamique et ses applications,* j'avais fait observer que le principe admis par M. Hortsmann devait être appliqué seulement aux systèmes qui ne dégagent ni n'absorbent de chaleur; l'usage de ce principe devait être « subordonné à une restriction : il ne s'applique qu'à un système qui ne peut emprunter ou céder de chaleur, de travail ou de force vive au milieu ambiant. Si l'on ne tenait pas compte

---

([1]) MAX PLANK, *Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie : 1. Abhandlung : Gesetze des Verlaufs von Reactionen die nach constanten Gewichtsverhältnissen vor sich gehen* (*Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXX, p. 562; 1887). 2. *Abhandlung : Gesetze der Dissociation gasförmiger Verbindungen* (*Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXXI, p. 189; 1887). 3. *Abhandlung : Gesetze des Eintritts beliebiger thermodynamischer und chemischer Reactionen* (*Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXXII, p. 462; 1887).

de cette restriction, on pourrait déduire du théorème dont il s'agit des conséquences erronées ».

Selon M. Planck, « cette remarque repose sur une erreur fondamentale; car le principe de l'entropie ne prétend pas que l'entropie de chaque corps augmente dans une modification quelconque de la nature, mais que cette augmentation a lieu seulement pour la somme des entropies de l'ensemble de tous les corps qui éprouvent une modification quelconque durant le phénomène étudié. Si, durant un phénomène, un système de corps emprunte ou cède de la chaleur au milieu extérieur, l'entropie de celui-ci subit une variation correspondante et, naturellement, cette variation d'entropie doit former un terme dans la somme de toutes les variations d'entropie aussi bien que la variation d'entropie de l'un quelconque des corps qui prenait part à la transformation. C'est pour avoir négligé ce terme que M. Duhem a été conduit à son objection contre le principe en question ».

Je dois faire observer que dire, comme je l'ai fait, que le principe de l'entropie doit être appliqué uniquement à un système qui ne cède ou n'emprunte à l'extérieur ni chaleur, ni force vive, ni travail; ou bien dire, comme M. Planck, que l'on doit comprendre dans le système tous les corps qui éprouvent une transformation, c'est, sous deux formes différentes, dire exactement la même chose.

Du principe de l'entropie, entendu comme je l'avais indiqué dans mon Ouvrage, M. Max Planck déduit immédiatement que, si l'on désigne par E, T, U, S l'équivalent mécanique de la chaleur, la température absolue, l'énergie interne du système et son entropie, par v le volume du système et par p la pression, si l'on pose en outre

$$\Phi = E(U - TS) + pv,$$

toute modification effectuée sous pression constante et à température constante correspond à une diminution de la fonction Φ. Si donc on égale à zéro la variation totale de Φ par rapport à toutes les variables autres que p et T, ou, en d'autres termes, si l'on exprime que Φ est minimum (les valeurs de p et de T étant données), on aura les conditions d'équilibre du système. Enfin M. Planck montre que l'on a

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -ES, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = v.$$

Tels sont les résultats généraux obtenus par M. Planck. Il en apprécie lui-même l'importance de la manière suivante :

« L'équation obtenue ci-dessus renferme tous les cas de l'équilibre thermodynamique et chimique. On peut en tirer une remarque générale. On obtenait jusqu'ici les conditions d'équilibre d'un système de corps, c'est-à-dire les relations qui existent dans l'état d'équilibre entre les diverses variables du système, de la considération de certains cycles réversibles que l'on imaginait d'après les propriétés du cas traité et en vue du but à atteindre et auxquels on appliquait ensuite le deuxième principe de la Thermodynamique sous la forme donnée par Clausius. Cette méthode, il est vrai, conduit toujours au but, mais dans chaque cas particulier elle doit être employée d'une manière différente. L'équation précédente contient tout ce qu'on pourrait obtenir par la considération d'un cycle réversible ; elle est donc susceptible de remplacer complètement cette méthode. Car par aucun cycle, quelque habilement composé qu'il soit, on ne saurait prouver une vérité contenant quelque chose de neuf et d'indépendant du principe de l'entropie. »

Je dois faire observer que les théorèmes de M. Planck sont identiques, à la notation près (que j'ai rétablie ici), à ceux que j'ai obtenus dans le premier Chapitre de mon Ouvrage sur le potentiel thermodynamique, en m'inspirant des travaux de M. Gibbs.

Chap. II. *Corps de composition constante.* — M. Planck démontre que, lorsqu'un corps peut exister simultanément sous deux états ne se mélangeant pas, comme l'eau et la vapeur d'eau, si Φ et Φ' sont les valeurs de la fonction Φ sous la pression p, à la température T, pour ces deux états,

$$\Phi = \Phi'$$

est l'équation de la courbe de transformation. « Cette égalité renferme, dit M. Planck, toutes les lois de la vapeur saturée. » Il en déduit notamment la relation de Clapeyron entre la chaleur de vaporisation, la tension de vapeur saturée et les volumes spécifiques de la vapeur et du liquide.

Tous ces résultats sont contenus dans le deuxième Chapitre de mon Ouvrage sur le potentiel thermodynamique.

CHAP. III. *Mélanges de gaz parfaits.* — Admettant comme point de départ que l'énergie interne et l'entropie d'un mélange de gaz parfaits sont les sommes de l'énergie interne et de l'entropie de chacun des gaz mélangés, M. Planck développe la théorie de la dissociation des gaz parfaits donnée par Gibbs, en la simplifiant par l'emploi de la loi de Delaroche et Bérard.

La méthode suivie et les résultats obtenus se trouvent entièrement exposés dans le quatrième Chapitre de mon Ouvrage sur le potentiel thermodynamique.

CHAP. IV. *Solutions diluées.* — Les divers résultats donnés par M. Planck peuvent se déduire immédiatement de ceux que j'ai donnés aux Chapitres III (Ire Partie) et I (IIe Partie) de mon Ouvrage en laissant quelconque la concentration de la solution.

H. CROMPTON. — An extension of Mendeleef's theory of solution to the electrical conductivity of aqueous solution (Extension de la théorie de Mendeleef, relative à la solution, au problème de la conductibilité électrique d'une solution aqueuse); *Journal of the Chemical Society*, t. LIII; janvier 1888.

M. Mendeleef considère en général une dissolution aqueuse comme un mélange d'hydrates plus ou moins complètement dissociés; et, pour reconnaître la nature de ces hydrates, il a recours à la considération des densités.

Il admet qu'un hydrate non dissocié conserve au sein du dissolvant une densité constante; par suite, la densité de la dissolution qu'il fournit est une fonction linéaire du poids d'hydrate dissous. Si cette condition n'est pas remplie, il y a au moins deux hydrates en présence et, comme leur proportion varie avec la dilution d'après une loi inconnue, la densité peut être développée en une fonction parabolique de la concentration p, fonction dont le degré ne peut être inférieur à 2.

Plus généralement, tant qu'on sera en présence de deux hydrates seulement, la densité variera d'une manière continue, et il en sera de même de ses dérivées successives; mais, si un nouvel hydrate intervient, la continuité de la dérivée première sera interrompue, au point où cet hydrate commence à apparaître. Son

introduction s'accusera par un coude brusque dans la courbe des dérivées premières.

Si l'on étudie les variations de densité D de l'acide sulfurique, par exemple, avec la concentration p, et que l'on calcule les valeurs successives de $\frac{\delta D}{\delta p}\left(\text{qu'on prendra pour } \frac{dD}{dp}\right)$, on reconnaît que la courbe des dérivées premières se réduit à une série de droites; c'est-à-dire que les densités D sont liées à la teneur p en acide sulfurique anhydre par des formules telles que

$$\begin{aligned} D_1 &= A + Bp + Cp^2 \quad \text{de } p_0 \text{ à } p_1, \\ D_2 &= A' + B'p + C'p^2 \quad \text{de } p_1 \text{ à } p_2, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad \ldots\ldots\ldots, \end{aligned}$$

avec les conditions aux limites

$$A + Bp_1 + Cp_1^2 = A' + B'p_1 + C'p_1^2.$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Ces concentrations p_1, p_2 correspondent, d'après M. Mendeleef, à des compositions de la liqueur telles qu'elle est constituée par un seul hydrate, sans eau ni acide sulfurique en excès. Ces hydrates seraient

$$\begin{aligned} &H^2SO^4 + OH^2, \\ &H^2SO^4 + 2OH^2, \\ &H^2SO^4 + 6OH^2, \\ &H^2SO^4 + 15OH^2, \end{aligned}$$

Les chimistes n'ont constaté jusqu'ici l'existence que des deux premiers hydrates.

M. Crompton essaye de contrôler les résultats de M. Mendeleef, en substituant à la considération des densités celle des conductibilités électriques. Ce dernier élément physique présente des variations incomparablement plus grandes que celles de la densité et il n'a pas été possible de le représenter par des formules paraboliques à deux termes s'appliquant dans une région de quelque étendue; mais les formules paraboliques à trois termes

$$k = A + Bp + Cp^2 + Dp^3$$

réussissent bien. La dérivée seconde $\frac{\partial^2 k}{\partial p^2}$ joue ici, d'après M. Crompton, le même rôle que $\frac{\partial D}{\partial p}$ dans les calculs de M. Mendeleef.

L'auteur emploie les valeurs de k qui ont été publiées par M. F. Kohlrausch (¹). Il trouve que les valeurs critiques de p, donnant les points de brisure de la courbe des dérivées secondes, correspondent aux hydrates de M. Mendeleef, auxquels il faudrait encore ajouter un nouvel hydrate

$$H^2SO^4 + 24OH^2.$$

M. Crompton applique le même mode de calcul aux acides azotique, phosphorique et acétique; à la potasse et à la soude. Malheureusement les renseignements que l'on possède sur la plupart de ces corps sont moins étendus que ceux qui se rapportent à l'acide sulfurique, surtout pour les dissolutions concentrées : il se peut donc qu'on laisse échapper des hydrates plus pauvres en eau que ceux qui sont indiqués ci-dessous

Acide azotique...............	$HAzO^3 + 4OH^2$, $HAzO^3 + 15OH^2$,
Acide phosphorique..........	$H^3PhO^4 + 2OH^2$, $H^3PhO^4 + 7OH^2$,
Acide azotique...............	$C^2H^4O^2 + OH^2$, $C^2H^4O^2 + 3OH^2$, $C^2H^4O^2 + 9OH^2$.
Potasse et soude	hydrates à 6^{mol} et à 10^{mol} ou 11^{mol}.

D'après M. Mendeleef, la variation de température peut bien modifier la proportion des hydrates dissociés, mais non leur nature, au moins dans un intervalle assez large. Les coefficients des formules paraboliques peuvent donc changer avec la température, mais non les valeurs critiques de p. C'est ce que M. Crompton vérifie avec les nombres de M. Kohlrausch relatifs à l'acide azotique.

Le travail de M. Crompton contient évidemment des indications précieuses, surtout par la concordance générale de ses ré-

(¹) *Pogg. Ann.*, t. CLIV, p. 215; CLIX, p. 233. — *Wied. Ann.*, t. VI, p. 1; 1875-1879.

sultats et de ceux de M. Mendeleef : on trouvera certainement que l'emploi de formules paraboliques à trois termes a le défaut d'être arbitraire et n'est justifié théoriquement que d'une manière bien insuffisante dans le Mémoire de M. Crompton. On peut discuter sur l'existence de tel ou tel hydrate défini; mais il est clair que l'étude comparée des diverses propriétés physiques des dissolutions offre un moyen d'investigation plus puissant et sans doute tout aussi sûr que les méthodes purement chimiques employées jusqu'ici. Ce sont les méthodes physiques qui constitueront la Chimie de l'avenir.

E. BOUTY.

E. KETTELER. — Constanz des Refractionvermögens (Constance du pouvoir réfringent); *Wied. Ann.*, t. XXX, p. 285; 1887.

Zur Handhabung der Dispersionsformel (Vérification des formules de dispersion); *Wied. Ann.*, t. XXX, p. 299; 1887.

M. Ketteler passe en revue les diverses formules qui ont été proposées pour relier l'indice de réfraction d'une substance à sa densité; aucune d'elles n'offre avec l'expérience une concordance qui permette de dire qu'elle représente la véritable loi du phénomène. L'auteur propose de leur substituer une formule empirique de la forme suivante :

$$\frac{n^2+1}{d}(1-\beta d-\gamma d^2-\delta d^3-\varepsilon d^4-\ldots)=C.$$

Celle-ci fournira, bien entendu, des résultats d'autant plus satisfaisants qu'on prendra un plus grand nombre de termes. En l'appliquant à l'eau pour les températures comprises entre 8° et 80°, on trouve un accord suffisant si l'on garde quatre constantes; mais, au-dessous de 8°, aucune formule de ce genre ne peut se vérifier, puisque à une valeur déterminée de d ne correspond, dans la formule, qu'une seule valeur de n; on ne pourrait se tirer de cette difficulté qu'en regardant β, γ, etc., comme des fonctions de la température.

Le rapport $\frac{n^2-1}{n'^2-1}$, n et n' correspondant à des rayons de réfran-

gibilités différentes, est sensiblement constant : les coefficients β, γ, etc., sont donc à peu près indépendants de la couleur.

L'auteur est plus heureux avec les formules de dispersion qui lient l'indice n à la longueur d'onde λ. Il montre que, contrairement à l'opinion émise récemment par M. Brühl dans les *Annales de Liebig*, la dispersion dans les milieux transparents est représentée avec toute l'exactitude désirable par la formule

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

à la condition de suivre certaines règles élémentaires dans le calcul des constantes k, a^2, D et λ_m^2, et de ne pas se faire illusion sur la précision avec laquelle ont été déterminées les longueurs d'onde des rayons extrêmes, infra-rouges ou ultra-violets.

L'auteur, à l'aide des données expérimentales de MM. Cornu, Mascart, Mouton, Sarasin, Langley, van der Willigen, présente des Tableaux de vérification pour le sulfure de carbone, l'eau, le flint-glass, le spath fluor, le quartz et le spath calcaire.

Quant à l'origine de la formule précédente, qui ne renferme, d'ailleurs, que les premiers termes du développement d'une formule théorique, voir, à ce sujet, le Traité d'Optique de M. Ketteler.

CH. RIVIÈRE.

E. KETTELER. — Ueber die Dispersion des Steinsalzes (Sur la dispersion du sel gemme); *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 322; 1887.

Les expériences de Langley, relatives à la dispersion du sel gemme pour le spectre visible et pour le spectre invisible jusqu'à la longueur d'onde $5^\mu,301$, ont servi à l'auteur pour calculer les constantes de la formule de dispersion proposée par lui

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

On trouve

$$k = 0,000858,$$

$$a^2 = 2,32883, \qquad D = 1,1410, \qquad \lambda_m^2 = 0,01621$$

La concordance entre le calcul et l'observation est très satisfaisante, les écarts restant de l'ordre de grandeur des erreurs d'observation. J. Macé de Lépinay.

A. WINKELMANN. — Notiz zur anomalen Dispersion glühender Metalldämpfe (Note sur la dispersion anomale des vapeurs métalliques incandescentes); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 439; 1887.

Dans l'expérience de Kundt (¹), M. Winkelmann remplace le bec de Bunsen par un chalumeau dont le tube est un prisme triangulaire d'environ 25^{cm} de longueur et de $3^{cm},5$ de côté; le courant d'air arrive dans l'axe du tube et le gaz est amené par une tubulure latérale. A la partie supérieure du tube, une toile métallique double, maintenue par un rebord, empêche le retour de la flamme dans le tube et supporte une petite capsule triangulaire en fer dans laquelle on place le morceau de sodium. La flamme présente une forme nettement prismatique : aussi l'expérience de Kundt réussit-elle facilement.

Avec le potassium placé dans le même brûleur, on observe des traces de dispersion au voisinage de la raie rouge extrême, mais moins nettement qu'avec le sodium; le lithium et le thallium employés sous forme de chlorures n'ont donné aucun résultat.

C. Daguenet.

G. MEYER. — Notiz ueber die Refractionsvermögen des Eises (Note sur les indices de réfraction de la glace); *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 321; 1887.

Ces expériences ont été faites durant l'hiver au moyen du réfractomètre à réflexion totale de Kohlrausch. On faisait congeler à l'air une goutte d'eau, placée sur un liège noirci, et recouverte d'une lamelle de microscope. Les résultats furent les suivants

---

(¹) *Journal de Pysique*, 1re série, t. X, p. 130.

($t = -4°$) :

	n.	n'.
Na............	2,3083	1,3133
Li............	1,2974	1,3040
Tl............	1,3109	1,3163

J. Macé de Lépinay

H. EBERT. — Ueber die Abhängigkeit der Wellenlänge des Lichtes von seiner Intensität (La longueur d'onde de la lumière dépend-elle de son intensité)? *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 337; 1887.

Cette question a été déjà étudiée par J. Müller (¹) et F. Lippich (²) qui étaient arrivés à des résultats contradictoires. Le travail actuel semble la trancher définitivement par la négative. Pour ne citer qu'un seul nombre, le plus démonstratif, l'intensité lumineuse a pu varier dans le rapport de 1 à 250, sans que la longueur d'onde de la radiation employée ait été altérée du $\frac{1}{840000}$ de sa valeur.

La disposition générale de l'appareil employé est celle de l'appareil connu de M. Fizeau pour l'observation des anneaux de Newton dans la lumière homogène. Les franges très espacées prennent naissance dans des lames de verre, en forme de coins très aigus (30″ au plus). Pour en noter plus facilement le déplacement qui se produirait si la longueur d'onde venait à varier, chaque lame est coupée normalement à la direction des franges auxquelles elle donne naissance, et les deux fragments replacés l'un contre l'autre, après avoir retourné l'un d'eux bout pour bout. S'il y avait un déplacement des franges, il se produirait en sens opposé dans les deux lames juxtaposées.

Les sources lumineuses ont été très variées. Pour obtenir dans chaque cas une radiation parfaitement homogène, on en projetait le spectre sur le petit prisme à réflexion totale et, pour isoler la radiation employée, on observait en plaçant l'œil un peu au-dessus

---

(¹) *Pogg. Ann.*, t. CXLV, p. 86; 1871.
(²) *Wien. Ber.*, t. LXXII, p. 355; 1875.

d'un écran opaque percé d'une petite ouverture. Les variations d'intensité s'obtenaient au moyen de verres fumés.

J. MACÉ DE LÉPINAY.

E. PRINGSHEIM. — Ueber die chemische Wirkung des Lichts auf Chlorknallgaz (Action chimique de la lumière sur le mélange détonant de chlore et d'hydrogène); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 384; 1887.

L'auteur a repris les expériences connues de Bunsen et Roscoë relatives à l'action de la lumière sur le mélange de chlore et d'hydrogène.

Son appareil consiste en un récipient muni de deux électrodes en iridium pur, destinées à la préparation électrolytique du mélange gazeux. Le gaz arrive par un tube plusieurs fois recourbé muni de plusieurs boules remplies en partie d'eau dans le vase à insolation contenant aussi de l'eau; celui-ci est réuni par un tube capillaire d'environ 50^{cm} de longueur à un vase rempli d'eau d'où l'excès de gaz s'échappe au dehors.

L'absorption de l'acide chlorhydrique formé se mesure par le déplacement de la colonne d'eau dans le tube capillaire gradué d'avance en parties égales.

La source de lumière est une petite lampe, à flamme plate, dont les radiations calorifiques sont absorbées par une couche d'eau.

M. Pringsheim a d'abord étudié le phénomène désigné par Bunsen et Roscoë sous le nom d'*induction photochimique;* il a constaté que l'action chimique mesurée par la formation de l'acide chlorhydrique ne commence qu'au bout d'un temps assez long (20^{m}) avec des sources faibles, qu'elle augmente peu à peu, puis qu'elle prend une valeur constante. La durée de cette induction dépend seulement de l'intensité chimique de la source et non de sa couleur, car on obtient les mêmes résultats en plaçant devant la lampe une solution d'iode dans le sulfure de carbone et une dissolution de bleu de Berlin amenées à un degré de concentration tel, que l'action chimique soit la même lorsque le régime normal est établi.

Cette méthode, dans laquelle on emploie des sources faibles,

présente divers inconvénients; on peut dire, entre autres, que la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique dilate le gaz et masque l'absorption par l'eau : aussi l'auteur a-t-il employé des sources plus intenses agissant pendant très peu de temps, et les résultats observés ont été différents.

Dans une série d'expériences, il fait tomber entre la lampe et l'appareil un écran percé d'une fente; dans une autre, il emploie des étincelles électriques d'intensité variable. On constate d'abord une brusque augmentation de volume du gaz et un retour rapide de l'eau à son niveau primitif; cette augmentation se produit également avec le gaz amené d'avance à une période d'induction plus ou moins avancée. Elle est indépendante de la quantité de HCl formé; on ne peut donc l'attribuer à la chaleur dégagée et, du reste, le retour rapide de l'index montre qu'on n'a pas affaire à une dilatation.

On pourrait rapprocher ce résultat de celui indiqué par Budde (1), que le chlore et le brome exposés au soleil éprouvent une dilatation sans élévation de température, dilatation qu'il a essayé d'expliquer par une dissociation des molécules; mais l'expérience faite avec une sorte de thermomètre différentiel contenant du chlore dans une des boules et de l'air dans l'autre montre que le chlore exposé au soleil se dilate plus que l'air, mais que les sources faibles ou les étincelles électriques ne produisent aucune dilatation.

On peut attribuer la dilatation observée à une action chimique capable de former un corps intermédiaire qui se détruirait en produisant de l'acide chlorhydrique; à l'appui de cette hypothèse, on constate que les expériences faites en plaçant le micromètre à étincelles à différentes distances de l'appareil montrent que la variation de volume est sensiblement proportionnelle à l'intensité de la lumière.

La vapeur d'eau qui, dans les expériences précédentes, est mélangée aux gaz joue un rôle important dans la réaction : on remarque en effet qu'avec les gaz secs la quantité d'acide chlorhydrique formé est nulle ou beaucoup moins considérable sous

(1) *Pogg. Ann.*, 144, p. 213; 1871.

l'influence des sources de lumière de faible intensité; que ces gaz ne se combinent pas à la lumière diffuse ou qu'ils s'unissent sans explosion, à moins que la source lumineuse ne soit très intense ou la température très élevée. Il est donc probable que le corps intermédiaire est formé aux dépens de l'eau.

En résumé, on peut se représenter de la manière suivante la marche des réactions.

D'abord, avant toute élévation de température, une action chimique donne naissance à un composé intermédiaire en quantité proportionnelle à l'intensité de la lumière. Lorsque cette quantité est suffisante, l'acide chlorhydrique se forme peu à peu et l'on entre dans la seconde période de l'induction, pendant laquelle la formation du composé marche plus vite que celle de l'acide chlorhydrique.

Enfin la quantité de ce composé, détruite pendant un temps donné, est égale à celle qui se forme pendant le même temps; le régime normal s'établit et la quantité d'acide chlorhydrique produit est proportionnelle à l'intensité de la lumière. Dans l'obscurité, la réaction continue encore pendant un instant, puis le composé intermédiaire se détruit et le mélange reprend rapidement son volume primitif. Des recherches d'ordre chimique seraient nécessaires pour constater l'existence de ce composé intermédiaire et fixer sa composition. C. Daguenet.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Annales de Chimie et de Physique.

6e série, t. XIII; février 1888.

A. Perot. — *Sur la mesure du volume spécifique des vapeurs saturées et la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur*, p. 145.

Neyreneuf. — *Recherches sur les membranes*, p. 271.

Philosophical Magazine.

5e série, t. XXV; janvier 1888.

E.-F.-J. Love. — *Méthode pour distinguer les coïncidences réelles ou accidentelles des divers spectres. Applications*, p. 1.

H.-F. Armstrong. — *Note sur la valence, telle qu'elle a été définie par Helmholtz*, p. 21.

Th.-H. Blakesley. — *Détermination géométrique des conditions du rendement maximum dans le cas de la transmission de la puissance par des courants alternatifs*, p. 30.

Prof. Tait. — *Note sur le mouvement en masse d'un gaz*, p. 38.

A.-E.-H. Love. — *Théorème de Dedekind relatif au mouvement d'un ellipsoïde liquide sous sa propre attraction*, p. 40.

H. Tomlinson. — *Effet produit sur les propriétés thermo-électriques du fer soumis à des actions élastiques, quand on élève sa température jusqu'au rouge*, p. 45.

H. Lamb. — *Théorie de l'endosmose électrique et d'autres phénomènes connexes; existence d'un coefficient de glissement pour un fluide en contact avec un solide*, p. 52.

Février 1888.

L. Boltzmann. — *Questions relatives à la théorie cinétique des gaz*, p. 81.

H. Tomlinson. — *Récalescence du fer*, p. 103.

Sir W. Thomson. — *Doctrine de Cauchy et de Green, d'une force extérieure pour fournir une explication dynamique de la cinématique de la double réfraction, due à Fresnel*, p. 116.

S.-H. Burbury. — *Sur la diffusion des gaz. Réplique au prof. Tait*, p. 129.

O. Heaviside. — *Ondes électromagnétiques. Vibrations forcées d'un système électromagnétique*, p. 130.

R. Mountford Declby. — *Théorie du mouvement des glaciers*, p. 156.

Wiedemann's Annalen.

T. XXXIII; n° 2, 1888.

E. Wiedemann et H. Ebert. — *Influence de la lumière sur les décharges électriques*, p. 241.

G. Meyer. — *Variation thermique de l'élément Daniell et d'un accumulateur*, p. 265.

A. Berliner. — *Sur la destruction (Zerstäuben) des métaux incandescents*, p. 289.

F. Narr. — *Conductibilité électrique des gaz*, p. 295.

W. Hallwachs. — *Influence de la lumière sur les corps chargés d'électricité*, p. 301.

F. Stenger. — *Mesure absolue des champs magnétiques*, p. 312.

F. Braun. — *Remarque sur l'explication du diamagnétisme*, p. 318.

G. Tamman. — *Méthode dynamique pour la mesure des tensions de vapeur*, p. 322.

F. Braun. — *Loi qualitative générale sur les changements d'état. Remarques qui s'y rattachent*, p. 337.

E. Ketteler. — *Recherches expérimentales sur le pouvoir réfractif des liquides entre des limites de température très éloignées*, p. 353.

F. Kurlbaum. — *Mesure de la longueur d'onde des lignes de Fraunhofer*, p. 381.

F. Braun. — *Expérience sur l'émission lumineuse des corps incandescents*, p. 413.

H.-J. Oosting. — *Deux méthodes pour produire les courbes de Lissajous*, p. 415.

T. XXXIII; n° 3, 1888.

C. Dieterici. — *Sur une détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur, et sur la chaleur spécifique de l'eau*, p. 417.

A. Winkelmann. — *Variation de l'évaporation avec la pression extérieure*, p. 445.

K.-R. Koch. — *Écoulement d'électricité par un corps électrisé incandescent*, p. 454.

F. Streintz. — *Recherches expérimentales sur la polarisation galvanique*, p. 465.

A. v. Ettingshausen et W. Nernst. — *Propriétés thermiques et galvaniques de quelques alliages de bismuth et d'étain, dans un champ magnétique*, p. 474.

A. Foeppl. — *Conductibilité du vide*, p. 492.

E. Ketteler. — *Recherches expérimentales sur le pouvoir réfracteur des liquides entre des limites de température très étendues*, p. 506.

K.-E.-F. Schmidt. — *Anneaux lumineux produits dans le spath par des tubes très fins. Leur théorie*, p. 534.

M. Wolf. — *Sur la dispersion dans l'œil*, p. 548.

G.-H. v. Wyss. — *Nouvelle méthode pour mesurer la dispersion rotatoire d'une substance active. Sur un cas de dispersion anomale*, p. 554.

K. Olzewski. — *Spectres d'absorption de l'oxygène liquide et de l'air liquéfié*, p. 570.

J. Puley. — *Appareil de chute*, p. 575.

ANNALES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE pour les Sciences mathématiques et les Sciences physiques, publiées par un *Comité de rédaction composé des Professeurs de Mathématiques, de Physique et de Chimie de la Faculté*, sous les auspices du Ministère de l'Instruction publique et de la Municipalité de Toulouse, avec le concours des Conseils généraux de la Haute-Garonne et des Hautes-Pyrénées. In-4, trimestriel. Tome I; 1887.

L'abonnement est annuel et part de janvier.

Prix pour un an (4 fascicules) :

Paris.. 25 fr.
Départements et Union postale.................. 28 fr.

Avertissement.

La Faculté des Sciences de Toulouse entreprend la publication d'Annales consacrées aux Mathématiques et aux Sciences physiques.

Elle se propose d'insérer dans ce Recueil des Mémoires relatifs à la Physique, à la Chimie, aux Mathématiques pures et appliquées, écrits le plus souvent par les professeurs de la Faculté. Plusieurs de nos anciens collègues, qui occupent un rang élevé dans la Science française, et des géomètres illustres, dont nous avons eu l'honneur d'être les élèves, ont bien voulu nous promettre leur concours.

Indépendamment des Mémoires proprement dits, nous donnerons des articles de Bibliographie, mûrement élaborés, relatifs à des questions importantes offrant un réel intérêt d'actualité scientifique. Chacun de ces articles comprendra, avec un exposé systématique de la question elle-même, l'énumération des travaux qui s'y rapportent.

Nous espérons offrir ainsi de nouvelles ressources à tous ceux qui cultivent les Sciences, notamment faciliter leur tâch[illegible]sseurs des lycées et collèges qui voudront poursuivre les [illegible]mencées à la Faculté ou à l'École Normale. Si quelques-u[illegible]ns nos articles bibliographiques des guides sûrs, notre but [illegible]ement atteint.

En créant de toutes pièces une publication nouvelle, nous n'ignorons pas contre quelles difficultés de toutes sortes nous aurons à lutter. Les encouragements de l'État, de la ville de Toulouse, des départements de la Haute-Garonne et des Hautes-Pyrénées nous ont permis de créer ces Annales ; nous comptons, pour les faire vivre, sur le concours de tous ceux qu'intéresse le développement de la Science française. Le grand effort fait depuis quelques années par les pouvoirs publics pour les progrès de l'enseignement doit avoir pour première conséquence un accroissement notable de la production scientifique de notre pays. Nous adressons à tous les amis de l'Université de France le plus pressant appel ; nous avons pu prendre l'initiative de ces Annales, il leur appartient de les faire prospérer.

LE COMITÉ DE RÉDACTION.

BICHAT, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, et **BLONDLOT**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Nancy. — **Introduction à l'étude de l'Électricité statique.** In-8, avec 64 figures dans le texte; 1885.................................. 4 fr.

JAYS (L.), Professeur de Physique, ancien Météorologiste adjoint de l'Observatoire de Lyon, et ancien chef des travaux de Physique à la Faculté de Médecine de Lyon. — **Problèmes de Physique et de Chimie**, choisis parmi les sujets de compositions proposés dans les concours et par les diverses Facultés dans ces dernières années. In-8, avec figures dans le texte; 1886.................................. 6 fr.

TABLE DES MATIÈRES.

MARS 1888.

18792 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

JOURNAL
DE PHYSIQUE

THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER,

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLUARD, ANDRÉ, ANGOT, BAILLAUD, H. BECQUEREL, BENOIT, BERTHELOT,
BERTRAND, BICHAT, BLONDLOT, BOURBOUZE,
BOUTAN, BRANLY, BRILLOUIN, BRISSE, CAILLETET, CASPARI,
CHAUTARD, CROVA, DAGUENET, DAMIEN, DECHARME, DEPREZ, DUFET,
DUHEM, DUTER, ÉLIE, FERNET, FOUSSEREAU, GARIEL, GERNEZ, GOUY, GRÉHANT,
GUÉBHARD, GRIPON, JOUBERT, KROUCHKOLL, LEDUC, LEMOINE, LESPIAULT,
LIPPMANN, J. MACÉ DE LÉPINAY, MALLARD, MAREY, MARIÉ-DAVY, MAURAT,
MERCADIER, MOUTIER, NEYRENEUF, PELLAT, RAYET, RESAL, RIVIÈRE,
DE ROMILLY, SARRAU, SEBERT, VIOLLE, WOLF.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VII. — AVRIL 1888.

PARIS,
AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,
40, RUE D'ULM, 40.

Les réclamations doivent être adressées à M. Brisse, 55, rue de Bécon, à Courbevoie (Seine).

Le *Journal de Physique théorique et appliquée* paraît chaque mois et forme par an un volume grand in-8 de 36 feuilles, avec figures dans le texte. Les seize premiers volumes, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887 se vendent séparément.. 15 fr.

Les abonnements sont annuels et partent de janvier.

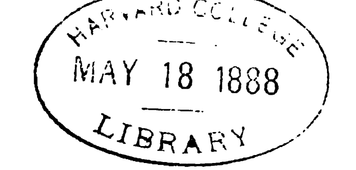
Prix pour un an (12 numéros) :

Paris et pays faisant partie de l'Union postale..........	15 fr.
Autres pays..	17

On s'abonne dans tous les bureaux de poste, au nom de M. Ch. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

Tout ce qui concerne la rédaction doit être adressé à M. Bouty, rue du Val-de-Grâce, 9.

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé à M. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).



SUR LA MESURE DU VOLUME SPÉCIFIQUE DES VAPEURS SATURÉES ET LA DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR;

PAR M. A. PEROT.

Introduction.

La mesure du volume spécifique des vapeurs saturées ou, ce qui revient au même, de son inverse, la masse du centimètre cube, offre un grand intérêt théorique; car cette quantité, entrant dans plusieurs équations de la Thermodynamique, peut servir à calculer l'équivalent mécanique de la chaleur.

Les recherches expérimentales faites jusqu'ici pour effectuer cette mesure sont peu nombreuses; leur principe se rattache à celui de la méthode donnée par Gay-Lussac pour la mesure des densités de vapeur sèche. Elles sont dues à MM. Fairbairn et Tate (1) (1860), à M. Herwig (2) (1868), à M. Ansdell (3), et enfin à MM. Cailletet et Mathias (4) qui ont su vaincre de grandes difficultés expérimentales en opérant sur les gaz liquéfiés.

CHAPITRE I.

MESURE DU VOLUME SPÉCIFIQUE DES VAPEURS SATURÉES.

J'ai employé deux méthodes pour effectuer la mesure du volume spécifique des vapeurs saturées; dans toutes deux le poids du centimètre cube de vapeur, et par suite son inverse, le volume spécifique, est déterminé en isolant dans une atmosphère de vapeur saturée, en présence d'une quantité finie de liquide, un certain volume, et mesurant la masse de la vapeur qui s'y trouve contenue.

---

(1) FAIRBAIRN et TATE, *Philosophical Trans.*, 1860, et *Phil. Magazine*, t. XXI, 4e série, p. 231; 1861.

(2) HERWIG, *Pogg. Ann.*, t. CXXXVII, p. 19; 1869.

(3) ANSDELL, *Proc. Roy. Society*, t. XXX, p. 117; 1879.

(4) CAILLETET et MATHIAS, *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 549; 1886.

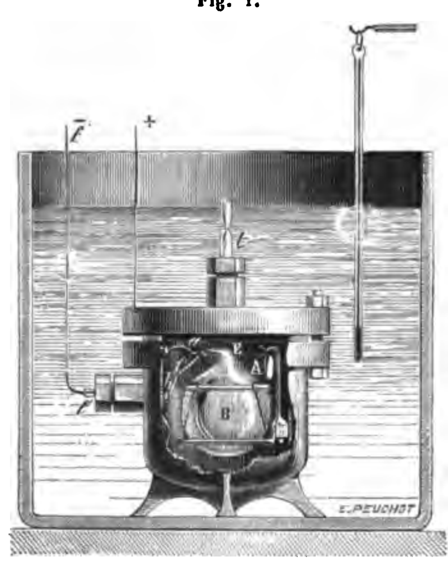
Première méthode.

Imaginons que, dans un espace E vide d'air, se trouve placé un ballon B, également vide, que l'on puisse fermer à un instant déterminé, et que l'on produise dans cet espace une atmosphère de la vapeur saturée d'un liquide à une température connue. Le ballon se remplira de vapeur saturée. Si alors on le ferme, on pourra, par des pesées, déterminer la masse du corps qu'il contient et en déduire le poids du centimètre cube de la vapeur, et par suite son inverse, le volume spécifique.

Ce plan d'expérience a été réalisé de la façon suivante :

L'espace clos où l'on produit la vapeur saturée est l'intérieur E d'une chaudière en bronze (*fig.* 1), que l'on peut fermer à l'aide

Fig. 1.



d'un couvercle boulonné, et dans laquelle on peut faire le vide par un tube en verre *t* qui passe au travers d'un presse-étoupes. Après avoir lavé à plusieurs reprises cette chaudière avec le liquide sur lequel on veut opérer, de façon à éliminer toute trace de liquide étranger, on y place sur un support un ballon taré plein d'air sec, pareil à ceux que l'on emploie pour prendre la densité des vapeurs

d'après la méthode de Dumas; la méthode employée pour dessécher le ballon est celle que Regnault a indiquée : faire le vide à l'intérieur et laisser rentrer l'air sec, environ une trentaine de fois. Tout à fait à l'extrémité du col du ballon que l'on a étiré en pointe fine, on a enroulé à l'avance un fil fin de platine f, dont on relie l'un des bouts à la paroi de la chaudière en a, l'autre en b à un fil de platine f' qui, traversant la paroi dans un tube de verre t', est isolé de la chaudière. A côté du ballon, on place à l'intérieur de la chaudière une ampoule A, pleine du liquide sur lequel on veut opérer. On boulonne ensuite le couvercle, et, pour assurer sans interposition de corps gras une fermeture hermétique, on place entre la chaudière et le couvercle un tore en plomb que l'on écrase en serrant les boulons. Les deux presse-étoupes destinés à laisser passer, l'un le fil de platine isolé, l'autre le tube de verre t, contiennent, soit des rondelles de liège, soit un mélange d'amiante et de talc. On dessèche l'intérieur de la chaudière en y faisant plusieurs fois le vide et laissant rentrer de l'air sec; puis, une dernière fois, on épuise l'air aussi complètement que possible, d'abord avec une machine Carré, puis avec une machine pneumatique à mercure. La raréfaction, dans les dernières expériences faites sur l'éther à basse température, était poussée jusqu'à ce que la différence de niveau entre les deux colonnes du manomètre de la machine ne fût plus que de $\frac{1}{2}$ millimètre environ. On ferme ensuite à la lampe le tube de verre t, qui établit la communication entre la machine et la chaudière, et celle-ci, saisie à l'aide d'une griffe, est introduite, selon les cas, dans un bain d'huile ou dans un bain-marie chauffé à l'avance aux environs de la température que l'on veut obtenir. Ce bain est agité constamment au moyen d'une pompe aspirante et foulante, mue mécaniquement, qui puise le liquide du bain à la partie inférieure et le rejette au-dessus de la chaudière.

Le liquide, en se dilatant, fait éclater l'ampoule dans laquelle il est contenu et produit, à l'intérieur de l'appareil, de la vapeur saturée qui pénètre dans le ballon et le remplit. La durée de la chauffe est toujours supérieure à trois heures; dans une expérience elle a duré près d'un jour et demi. Un régulateur, agissant sur le débit du gaz, prévient les variations trop fortes de la température. J'ai employé dans ces expériences un régulateur à gly-

cérine dont l'avantage est de joindre l'indépendance de la pression atmosphérique à une sensibilité suffisante; à 150° les variations, très rapides, ne dépassaient pas $\frac{1}{4}$ de degré.

A la fin de l'expérience, je m'astreins à maintenir pendant vingt à trente minutes la température constante à moins de $\frac{1}{10}$ de degré près, en redoublant d'attention pour éviter les refroidissements dus aux causes extérieures. Pour fermer le ballon, on fait passer dans le fil de platine *f* le courant d'une petite machine de Gramme, dont un pôle est relié à la paroi de la chaudière, l'autre au fil *f'*. Le fil de platine *f* rougit, fond le verre, et la pointe se trouve fermée comme on le ferait au chalumeau.

On retire la chaudière du bain d'huile et on la laisse refroidir, puis on l'ouvre et l'on retire le ballon où une partie de la vapeur s'est condensée. On termine l'opération comme on le ferait dans une mesure de densité de vapeur sèche d'après le procédé de Dumas. Le jaugeage se fait, soit à l'eau, soit de préférence au mercure; on tient compte de l'air qui peut rester, dont le volume ne doit d'ailleurs pas excéder 4^{cc}, 200^{cc} étant la contenance moyenne des ballons employés.

Voici les résultats que j'ai obtenus en opérant sur l'eau, le sulfure de carbone et l'éther, à diverses températures :

Nature du liquide.	Température.	Volume du ballon à 0°.	Volume spécifique de la vapeur.
	°	cc	cc
Eau	68,20	243,0	5747
	88,60	188,1	2531
	98,10	222,3	1782
	99,60	219,0	1657
	101,50	196,92	1583
	124,10	169,92	766
Sulfure de carbone	84,60	171,19	116,3
Éther	28,40	174,57	426,2
	30,00	177,98	400,0
	31,70	182,42	375,1
	31,90	182,64	373,0
	57,90	208,40	168,0
	85,50	215,50	77,77
	110,50	150,35	43,94

Je placerai ici quelques observations relatives à des particularités d'expérience.

Je n'ai pu faire sur l'eau d'expériences à des températures dépassant beaucoup 100°, car la surface du verre est fortement altérée à ces températures par la vapeur saturée; ainsi à 140°, au bout de trois heures de chauffe, l'intérieur d'un ballon a été attaqué à ce point, qu'une couche blanche et opaque de silice s'en détachait, en se fendillant comme une pellicule épaisse d'un collodion rétractile. L'expérience faite à 124° et citée ci-dessus doit pour ce motif être considérée comme douteuse. A 101°,5, je n'ai pas observé d'attaque; l'expérience faite à cette température a duré trente-deux heures, et le verre du ballon était, à sa sortie de la chaudière, aussi transparent que lors de son introduction. Cette expérience, faite dans des conditions éminemment favorables à l'attaque du verre, démontre qu'au-dessus de 100°, dans les expériences ordinaires, qui ont duré au plus cinq heures, l'attaque a été absolument nulle.

Quand on opère sur le sulfure de carbone, la fermeture du ballon présente quelques difficultés; en effet, ce corps se décompose au rouge, et le soufre se portant sur le platine forme un sulfure de platine fusible; le fil se rompt et, le courant ne passant plus, le ballon reste ouvert le plus souvent.

Pour l'éther, le courant doit être lancé brusquement; la pointe du col doit être en verre mince, car il se produit rapidement sur le fil un dépôt de charbon provenant de la décomposition de l'éther à haute température, et, ce dépôt empêchant le contact du verre et du platine, le métal ne peut se souder au verre. Si la pointe est épaisse, le ballon ne se ferme pas, tandis que, si elle est en verre mince, le verre est fondu, avant que le dépôt de charbon ait pu acquérir une épaisseur notable. Cette décomposition partielle de la vapeur ne peut en rien fausser le résultat des expériences, car elle se produit en dehors du ballon, dans lequel les gaz ne peuvent pénétrer pendant le temps très court du passage du courant. Dans les premières expériences faites sur l'éther à basse température, la dilatation du liquide ne pouvait rompre l'ampoule où il était contenu; dans ce cas, j'ouvrais cette ampoule par un procédé inverse de celui qui sert à fermer le ballon, c'est-à-dire que, à l'aide d'un courant pénétrant dans l'appareil par un second fil

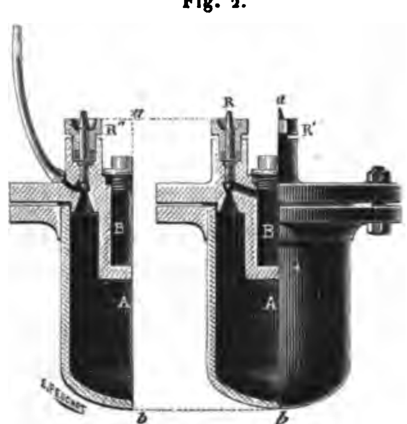
isolé, je fondais la pointe de cette ampoule et, le vide étant fait dans la chaudière, il se produisait, sous l'influence de la pression de la vapeur du liquide, un trou par lequel la vapeur s'échappait.

Deuxième méthode.

J'exposerai le principe de cette méthode à l'aide d'une expérience fictive que je vais décrire.

Supposons un récipient A (*fig.* 2) d'une capacité connue, que l'on puisse mettre en communication par le robinet R avec un réservoir B contenant du liquide, et par le robinet R′ soit avec une

Fig. 2.

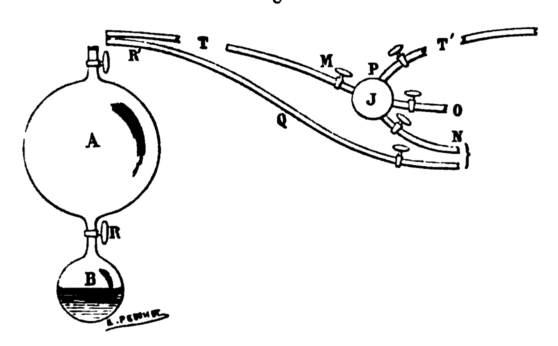


machine pneumatique, soit avec l'atmosphère. L'appareil étant porté à une certaine température, et le vide fait en A, si l'on ouvre R, R′ étant fermé, de la vapeur pénétrera en A qui se remplira de vapeur saturée, grâce à la présence du liquide qui reste en B. Si l'on ferme R, on isole un volume connu de vapeur saturée. On aspire alors par le robinet R′, à l'aide de la machine pneumatique, la vapeur à travers des tubes absorbants, placés entre le robinet et la machine. Connaissant le volume du récipient A et l'augmentation de poids des tubes absorbants, qui n'est autre que le poids de la vapeur qui occupait l'espace A, on obtiendra, en divisant l'un par l'autre, le volume spécifique de la vapeur saturée. Cette méthode se prête à la répétition, car on

pourra accumuler dans les tubes absorbants la vapeur correspondant à un nombre quelconque d'opérations; il suffira, après chaque expérience partielle, de faire à nouveau le vide en A et de recommencer l'opération exactement de la même manière.

Pour réaliser les opérations que je viens de décrire, j'ai employé l'appareil suivant : Une chaudière en cuivre rouge embouti,


Fig. 3.



d'un peu plus de 1^{lit} de capacité, pouvant être fermée par un couvercle en bronze, constitue l'espace A. Le réservoir B fait corps avec le couvercle et forme saillie à l'intérieur, de telle sorte que sa température est exactement celle de la chaudière; il est fermé par un bouchon à vis. Les robinets R et R', qui sont les analogues de ceux qui portent les mêmes lettres dans la figure précédente, placés sur le couvercle, sont des robinets à écrasement, et la garniture de leurs presse-étoupes est en liège passé au talc, de façon à éviter toute trace de graisse; dans ce but aussi, tous les joints sont garnis avec du plomb. La chaudière est plongée dans un bain-marie, où elle est soutenue par une couronne, dans laquelle elle s'engage à baïonnette, pour qu'elle ne puisse tourner lorsqu'on serre les robinets. L'intérieur tout entier en a été doré, de façon à éviter sûrement une attaque du métal par la vapeur ou le liquide, en présentant une surface bien continue d'un métal homogène et peu attaquable [1].

Voici la façon dont était organisée une expérience sur l'éther (*fig.* 3).

---

[1] Cet appareil a été construit avec une grande perfection par M. Ducretet.

D'un point de jonction central J partaient :

Un tube M sur le trajet duquel se trouvaient les tubes absorbants T; ce tube pouvait être relié au robinet R';

Un tube N se rendant à la machine pneumatique à mercure;

Un tube O se rendant à la machine Carré;

Enfin un tube P relié par son extrémité à une série de tubes T', destinés à arrêter l'acide carbonique et la vapeur d'eau de l'atmosphère. Ces tubes comprenaient : deux barboteurs à potasse caustique, deux barboteurs à acide sulfurique, quatre grands tubes à ponce sulfurique, une colonne de potasse anhydre d'environ 30^{cm} et une colonne de même longueur d'acide phosphorique.

Un dernier tube Q permettait de mettre directement l'espace A en relation, soit avec la machine à mercure, soit avec la machine Carré, sans passer par la série des tubes T.

Les tubes absorbants que j'ai employés pour la vapeur d'éther sont, à partir de la chaudière, les suivants : de deux à quatre tubes de Liebig contenant de l'acide sulfurique pur, destiné à arrêter la vapeur, un tube à chaux sodée pour absorber l'acide sulfureux qui pouvait être dégagé dans l'action de l'acide sulfurique sur l'éther, un tube à ponce sulfurique précédant deux tubes à acide phosphorique destinés à servir de tubes témoins. L'un de ces tubes au moins ne doit pas varier de poids. La masse d'éther absorbée a été calculée par l'accroissement de poids de tous les tubes compris entre le robinet R' et le premier des tubes à acide phosphorique qui n'a pas varié.

Voici, comme exemple, les résultats d'une expérience comprenant deux tubes à acide sulfurique :

Numéro du tube.	Nature de l'absorbant.	Gain.	Perte.
1	Acide sulfurique.	2,56625	0
2	Id.	0,0070	0
3	Chaux sodée.	0,0030	0
4	Ponce sulfurique.	0	0
5	Acide phosphorique.	0	0

Masse de l'éther absorbé .... $2^{gr},5762$

Comme on le voit, l'éther est absorbé presque intégralement dans le premier tube à acide, du moins lorsque l'acide est neuf,

ce qui était le cas de l'expérience citée; il y a d'ailleurs intérêt à changer cet acide à chaque expérience, car celui qui a déjà été employé dégage de l'acide sulfureux, perturbation qu'il est convenable d'éviter.

J'ai dit qu'avec cet appareil on pouvait employer une méthode de répétition; toutefois, je me suis borné à l'employer une fois parce que, une expérience simple durant environ quatre heures, le dégagement d'acide sulfureux que j'ai signalé plus haut se produit déjà à la fin de la seconde expérience, et je crois qu'il est prudent de l'éviter, malgré la présence du tube à chaux sodée.

Voici la marche de l'opération :

Je porte le bain-marie dans lequel la chaudière est placée à la température à laquelle je veux opérer, et l'y maintiens aussi exactement que possible pendant une heure; en général les variations n'ont pas dépassé $\frac{1}{20}$ de degré. Pendant ce temps, à l'aide du tube Q, je fais le vide dans la chaudière, de telle sorte que la pression de l'air resté ne soit plus qu'environ 1^{mm} de mercure; ceci fait, je ferme le robinet R' et j'ouvre R progressivement. Je laisse la chaudière en communication avec le producteur de vapeur B environ une heure. Je ferme ensuite le robinet R et, ouvrant R', je fais, à l'aide de la machine Carré, le vide très lentement à travers les tubes absorbants. Lorsque la pression n'est plus que $3^{cm},5$ de mercure, j'interromps par le jeu des robinets la communication de l'appareil avec la pompe, et je laisse rentrer très lentement de l'air purifié à travers les tubes T'. L'équilibre établi avec l'atmosphère, je fais de nouveau le vide, toujours à $3^{cm},5$, puis je laisse rentrer de l'air, et ainsi de suite; dans les expériences que j'ai faites, il y a eu au moins quatre rentrées d'air, et par conséquent le vide a été fait cinq fois.

La quantité de vapeur laissée ainsi dans la chaudière est négligeable. Si, en effet, on admet que l'on puisse, dans un calcul approché, appliquer à la vapeur et à l'air la loi de Mariotte et la loi du mélange des gaz, les poids successifs de vapeur π, π_1, π_2, ... contenus dans la chaudière seront proportionnels aux pressions successives h, h_1, h_2, ... de cette vapeur. Le rapport de l'une de ces pressions à la précédente étant le rapport à la pression atmosphérique de la pression restant dans l'appareil lorsque l'on in-

terrompt la communication avec la pompe, c'est-à-dire $\frac{3,5}{76}$ ou environ $\frac{1}{20}$, on aura

$$\frac{\pi_1}{\pi} = \frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{\pi_3}{\pi_2} = \frac{\pi_4}{\pi_3} = \frac{1}{20} \quad \text{et} \quad \frac{\pi_4}{\pi} = \left(\frac{1}{20}\right)^4 = \frac{1}{160000},$$

quantité absolument négligeable.

Le jaugeage de cet appareil a été effectué de deux manières : 1° par un jaugeage à l'eau distillée effectué à 30°; 2° par un jaugeage à l'acide carbonique privé d'air. L'opération consiste simplement à effectuer sur de l'acide carbonique une opération analogue à celle que j'ai décrite pour une vapeur saturée.

La valeur moyenne trouvée a été :

Pour un premier groupe de mesures de densités de vapeur .... 1136^{cc},90
Pour un second » » » » ..... 1136^{cc},09

l'appareil ayant été resserré entre les deux séries de mesures.

Voici les résultats que j'ai obtenus pour le volume spécifique de la vapeur saturée d'éther, en opérant de 27° à 35° :

Température.	Volume spécifique u'.	Observations.
27,66..........	441,3	»
28,60..........	423,9	»
29,375.........	410,4	»
29,72..........	405,1	»
30,02..........	399,9	Expérience double.
31,50..........	377,2	»
34,12..........	351,2	»

En rapprochant ces nombres de ceux que j'avais obtenus avec la première méthode, j'ai constaté une concordance complète. Par exemple, les deux expériences faites, l'une à 30° (première méthode), l'autre à 30°,02 (deuxième méthode), donnent, l'une 400^{cc}, l'autre 399^{cc},9, comme valeur du volume.

Cette concordance donne la certitude presque absolue que les deux méthodes ne comportent pas d'erreurs systématiques, car les appareils sont bien différents. La vapeur se trouve dans l'un en présence d'une paroi de verre; dans l'autre, elle n'est en contact qu'avec de l'or. S'il y avait eu une action sensible de la part

des parois, il est plus que probable qu'elle eût varié avec la nature même de ces parois. C'est là une justification des plus importantes des deux procédés; elle m'a permis de considérer les nombres trouvés comme exacts et de les appliquer au calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur.

En calculant à l'aide de la méthode des moindres carrés les coefficients d'une formule empirique de la forme

$$u' = A + B\tau + C\tau^2,$$

où τ est l'excès de la température considérée sur 30°, j'ai trouvé :

$$u' = 400,42 - 15,7394\tau + 0,539\tau^2.$$

Voici un Tableau comparatif des nombres résultant de l'expérience et du calcul. Les nombres en caractères gras ont été obtenus par la première méthode :

Température.	Trouvé.	Calculé.	Différence.
28,40	**426,20**	426,08	**+0,1**
28,60	423,90	423,51	+0,4
29,375	410,40	410,48	−0,1
22,720	405,10	404,87	+0,2
30,00	**400,00**	400,42	**−0,4**
30,02	399,9	400,11	−0,2
31,50	377,20	377,02	+0,2
31,70	**375,10**	375,22	**−0,1**
31,90	**373,0**	372,56	**+0,4**

L'erreur moyenne est 0,28.

CHAPITRE II.

DÉTERMINATION DE LA VALEUR DE L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

En appliquant à un mélange d'un liquide et de sa vapeur le principe de l'équivalence et le principe de Carnot, on obtient une relation que l'on peut déduire d'ailleurs de l'équation de Thomson : c'est

$$\frac{dT}{dt} L = \frac{1}{E} T(u' - u)\frac{dp}{dt}.$$

Cette relation contient une variable indépendante t, la température centigrade; quatre quantités, fonctions de cette variable,

spécifiques du corps auquel on applique la relation : L la chaleur de vaporisation, u' et u les volumes spécifiques de la vapeur et du liquide, p la pression; la température absolue T, et une constante E, l'équivalent mécanique de la chaleur.

Si l'on suppose T représenté par l'expression $(273+t)$, $\frac{dT}{dt}$ devenant l'unité, et que, considérant une valeur particulière de t, on introduise dans la relation le système des valeurs correspondantes de L, u', u et $\frac{dp}{dt}$, elle ne contiendra plus d'inconnue que E et pourra être regardée comme une équation permettant de déterminer cette quantité.

Pour un certain nombre de corps et, en particulier, pour l'eau, l'éther et le sulfure de carbone, L et $\frac{dp}{dt}$ ont été mesurés à différentes températures par Regnault et représentés empiriquement par des formules : u a été déterminé par d'autres expérimentateurs; enfin, j'ai mesuré u' pour ces corps à quelques températures; je pouvais donc calculer E.

Voici quelques résultats :

Nature du liquide.	Température.	Équivalent mécanique de la chaleur.	Moyennes.
	68°,20	424,6	
	88,60	423,3	
Eau	98,10	424,1	423,95
	99,60	423,9	
	101,50	423,9	
	57,90	424,2	
Éther.................	85,50	424,0	424,07
	110,50	424,0	
Sulfure de carbone	84,60	424,5	424,50

La concordance entre les divers nombres de ce Tableau est aussi satisfaisante que possible, si l'on songe qu'ils proviennent de données numériques obtenues par trois expérimentateurs sur des échantillons différents des corps, et que la présence d'impuretés, souvent difficiles à faire disparaître, échappant même aux réactifs chimiques, peut modifier profondément les propriétés physiques d'un corps.

Pour éviter cette cause d'erreur. je me suis proposé de déter-

miner sur un même échantillon du corps les quatre quantités u, $\frac{dp}{dt}$, L et u', entrant dans la relation précédente. Cherchant à obtenir la valeur la plus approchée possible de l'équivalent mécanique de la chaleur, je devais me placer dans les conditions expérimentales les meilleures pour diminuer, autant que je le pouvais, les erreurs commises dans la détermination de ces quantités. Il m'a semblé qu'aux environs de 30° il serait relativement facile de faire ces mesures sur l'éther; de plus, ce corps s'obtient et se conserve assez facilement pur; j'ai donc choisi l'éther à 30° et cherché à obtenir aussi exactement que possible la valeur des quatre constantes spécifiques u, $\frac{dp}{dt}$, L et u', en opérant sur un seul échantillon de ce corps.

L'éther employé pour cet ensemble de mesures était de l'éther pur, rectifié à différentes reprises et laissé pendant plusieurs mois en contact avec du sodium.

Mesure du volume spécifique de l'éther liquide.

La méthode que j'ai employée est la méthode du thermomètre à tige.

Je ne donnerai que les résultats.

Les deux valeurs 0,7035 et 0,7025 ont été trouvées pour la densité d de l'éther à 30°; la moyenne est 0,7030, l'erreur moyenne étant 0,0005.

La valeur 0,7038, trouvée par Isidore Pierre, leur est un peu supérieure, sans cependant s'en écarter beaucoup.

Le volume spécifique u est $\frac{1}{d} = \frac{1}{0,703} = 1^{cc},422$, et l'erreur moyenne

$$\delta u = \frac{\delta d}{d^2} = 0,001,$$

le coefficient de dilatation que j'ai trouvé égal à 0,0017524 est intermédiaire entre les nombres donnés par Isidore Pierre, Kopp et M. Hirn.

La valeur prise pour u est

$$u = 1^{cc},422 + 0,00247\tau,$$

avec une erreur moyenne de 0,001.

Mesure de $\frac{dp}{dt}$.

Deux méthodes ont servi à la mesure de $\frac{dp}{dt}$: 1° celle qui consiste à mesurer la tension de vapeur p à différentes températures, à représenter empiriquement la valeur de p par une formule, et à en déduire le premier coefficient différentiel $\frac{dp}{dt}$; 2° une méthode particulière permettant d'aborder directement la détermination de $\frac{dp}{dt}$; elle sera décrite en second lieu.

Première méthode. — J'ai mesuré p à des températures variant de $\frac{5}{10}$ de degré, de 26°,41 à 32,21 par la méthode de l'ébullition. Trois groupes de mesures ont été effectués.

Pour interpréter les résultats, j'ai posé

$$p = A + B\tau + C\tau^2,$$

et calculé A, B, C par la méthode des moindres carrés à l'aide de chacun des trois groupes de mesures effectuées.

J'ai trouvé ainsi :

	A.	B.	C.
	cm		
Premier groupe......	63,722	2,3593	0,04
Deuxième groupe....	63,684	2,3599	0,04
Troisième groupe....	»	2,3587	0,04
Moyenne..........	»	2,3593	0,04

L'erreur moyenne sur B a été trouvée égale à 0,0005. Les valeurs indiquées par Regnault sont

$$A = 63,5035, \qquad B = 2,3548.$$

L'écart sur la valeur de B est, on le voit, très faible.

Deuxième méthode. — Cette méthode permet de déterminer séparément les deux termes du rapport $\frac{dp}{dt}$. Imaginons que l'on cherche à mesurer la tension de vapeur de l'éther à 30° avec l'appareil décrit dans l'exposé de la première méthode, et qu'il existe dans l'appareil une lente rentrée d'air, on verra graduellement la

pression augmenter et la température s'élever, de telle sorte que ces deux quantités seront fonctions du temps.

Considérant un intervalle de temps infiniment petit $d\theta$, on pourra écrire

$$dp = k\,d\theta.$$
$$dt = k'd\theta,$$

k et k' étant les vitesses $\frac{dp}{d\theta}$ et $\frac{dt}{d\theta}$ de variation de la pression et de la température. Comme t n'est fonction que de p,

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k}{k'}.$$

Si l'expérience montre que ces vitesses varient très lentement, on pourra, au lieu de variations infiniment petites, considérer des variations finies, mais très petites, c'est-à-dire écrire

$$(1) \qquad \Delta p = k\,\Delta\theta, \qquad \Delta t = k'\,\Delta\theta,$$

et le rapport $\frac{k}{k'}$ pourra être mesuré directement. Soit θ_1 le temps nécessaire pour que la pression augmente de $0^{cm},1$; θ_2 celui qui correspond à une élévation de température de $0°,1$; on aura

$$0,1 = k\theta_1, \qquad 0,1 = k'\theta_2,$$

d'où

$$k\theta_1 = k'\theta_2$$

et

$$\frac{k}{k'} = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{dp}{dt};$$

on n'a donc à mesurer que le rapport de deux temps, quantité indépendante de la marche du chronomètre employé.

La rentrée de l'air dans l'appareil que j'ai employé se faisait par un tube capillaire, très fin. J'ai d'abord cherché comment variaient les coefficients k et k', c'est-à-dire $\frac{1}{\theta_1}$ et $\frac{1}{\theta_2}$ pour des intervalles de temps successifs, et je me suis convaincu qu'on peut, en toute rigueur, considérer k et k' comme constants et appliquer les équations (1) pour des variations considérables de pression.

Voici les résultats d'une expérience :

Manomètre (millim.)....	65	64	63	62	61	60	59	58	57
Temps (secondes).......	155	238	324	408	492	576	662	745	829
Différences........	83	86	84	84	84	86	83	84	
Moyenne des différences.....	84,25								

Thermomètre (degrés)...	29,40	29,50	29,60	29,70	29,80
Temps (secondes).......	315	518	708	904	1099
Différences.......	197	196	196	195	
Moyenne des différences.....	196				
Température moyenne.......	29,60				

On voit que, pour des variations de θ_1 correspondant à une baisse maximum de 8^{mm} du manomètre, je me suis trouvé dans les conditions indiquées ci-dessus.

Il suffit alors d'écrire qu'à 29°,60, température moyenne observée, on a [1]

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{196}{84,25}.$$

Les indications du manomètre sont instantanées, celles du thermomètre ne le sont pas; mais, la température variant avec régularité, il doit s'établir un régime permanent, dans lequel le retard de l'instrument est constant. De plus, on est maître de la valeur de ce retard constant; car, en diminuant la vitesse de rentrée de l'air dans l'appareil, on peut faire varier la température avec autant de lenteur qu'on le veut. Comme on n'a à constater que des variations de température, on n'aura pas à s'en préoccuper.

La méthode consiste alors à mesurer avec un chronomètre à pointage, ou tout autre appareil permettant d'enregistrer les temps, les durées nécessaires pour obtenir, d'une part, une augmentation de pression de 0^{cm},1 de mercure, et, de l'autre, une élévation de température de 0°,1; le quotient de ces deux temps donne $\frac{dp}{dt}$ exprimé en centimètres de mercure.

L'avantage de cette méthode est de n'obliger qu'à apprécier le moment où une colonne mercurielle affleure une division, par conséquent de dispenser de l'évaluation toujours délicate des

(1) Je ne parle pas des corrections ordinaires, qu'il faut en outre effectuer.

fractions de division; le thermomètre et le manomètre employés dans ces expériences étant gradués sur tige, cette constatation est facile. La précision est en quelque sorte illimitée; car, en diminuant la vitesse de rentrée de l'air, on augmente les temps à observer, c'est-à-dire les deux termes du rapport $\frac{dp}{dt}$.

Voici les résultats obtenus en opérant de 29° à 31° :

Température	29,01	29,51	29,61	29,91	30,11	30,21	31,01
$\frac{dp}{dt}$ (cent. de merc.).....	2,2770	2,3171	2,3252	2,3505	2,3677	2,3757	2,4422

Pour interpréter ces résultats, j'ai posé

$$\frac{dp}{dt} = B' + C'\tau,$$

et calculé B′ et C′ par la méthode des moindres carrés.

J'ai trouvé

$$B' = 2,3584,$$
$$C' = 0,0834.$$

Pour l'erreur moyenne des déterminations, on trouve

$$0,0005.$$

La valeur de C′ est, comme elle doit être, le double de la valeur de C.

La valeur prise pour $\frac{dp}{dt}$ est, en centimètres de mercure,

$$\frac{dp}{dt} = 2,3584 + 0,0834\tau$$

ou, en grammes par centimètre carré,

$$\frac{dp}{dt} = 32,0648 + 1,1359\tau \quad \text{(erreur moyenne 0,007).}$$

Mesure de la chaleur de vaporisation.

La méthode employée pour la mesure de la chaleur de vaporisation est une de celles que M. Berthelot a décrites dans son *Essai de Mécanique chimique*. Elle consiste à mesurer l'abaissement de température produit par l'évaporation sous l'action d'un courant gazeux, d'une quantité déterminée de liquide.

Cinq groupes d'expériences ont été faits à 30°.

En introduisant τ dans la formule

$$L = a + bt,$$

on a la relation

$$L = a' + b\tau \quad (a' = a + 30b).$$

Les valeurs de a' ainsi déterminées sont :

	a'.	b.
Premier groupe.........	91,18	—0,1285
Deuxième groupe.......	91,30	—0,1300
Troisième groupe.......	91,35	—0,1310
Quatrième groupe.......	91,49	—0,1290
Cinquième groupe.......	91,16	—0,1302

Le calcul fait a donné pour a' et b les valeurs

$$a' = 91,29, \qquad b = -0,1297,$$

l'erreur moyenne étant 0,12.

La formule à laquelle je me suis arrêté est

$$(1) \qquad L = 91,29 - 0,1297\tau.$$

Regnault indique

$$L = 94,00 - 0,07901\,t - 0,0008514\,t^2,$$

qui correspond, pour une formule en τ, à

$$(2) \qquad L = 91,395 - 0,13109\tau - 0,0008514\tau^2;$$

eu égard à la valeur de l'erreur moyenne 0,12, ces deux formules peuvent être considérées comme concordantes.

Mesure du volume spécifique de la vapeur saturée.

J'ai décrit dans le Chapitre I les deux méthodes employées, et donné les résultats ; je me bornerai à rappeler la formule trouvée

$$u' = 400^{cc},42 - 15,7394\tau + 0,539\tau^2,$$

avec une erreur moyenne de 0,28.

Valeur de E. — Il ne reste plus qu'à introduire dans la formule

$$E = \frac{T(u'-u)\frac{dp}{dt}}{L}$$

les résultats précédents pour obtenir la valeur de E, qui sera exprimée en grammes-centimètres, correspondant par conséquent à une petite calorie. Si l'on fait $\tau = 0$ dans les formules précédentes,

$$E = \frac{303(400,42 - 1,42)\, 32,0648}{91,29} = 42463.$$

L'erreur moyenne sur la valeur de E est environ 0,5 : l'erreur probable serait par conséquent 0,34.

Si dans la relation on introduit les formules elles-mêmes qui représentent, en fonction de τ, u, u', $\frac{dp}{dt}$ et L, on obtient, pour représenter E, une fonction de τ

$$E = \frac{(303+\tau)(400,42 - 15,7394\tau + 0,539\tau^2 - 1,42 - 0,0025\tau)(32,0648 + 1,1359\tau)}{91,29 - 0,1297\tau}.$$

J'ai calculé les valeurs de cette fonction pour quelques valeurs de τ et constaté qu'elle varie très lentement.

Valeur de τ.	Valeur de E.
— 1,0	42429
— 0,2	42458
— 0,1	42461
0,0	42463
+ 0,1	42467
+ 0,2	42470
+ 1,0	42493

C'est là, je crois, une vérification importante du résultat final. Il est évident que l'on ne peut trouver pour E une quantité indépendante de τ; mais la variation est ici assez faible; car elle est sensiblement représentée par

$$E = 42463 + 30\tau.$$

De $\tau = -0,2$ à $\tau = 0,2$ elle n'est que de 12, alors que l'erreur probable d'une détermination est 34.

En résumé, la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur trouvée en dernier lieu, très voisine des nombres indiqués page 140, déduits des expériences sur l'eau, est, en kilogrammètres,

$$424,63,$$

avec une erreur probable de 0,34.

CHALEUR SPÉCIFIQUE POUR UNE TRANSFORMATION QUELCONQUE ET THERMODYNAMIQUE;

PAR M. MARCEL BRILLOUIN.

1. Au début de tout travail théorique sur les questions de calorimétrie, pour les corps dont la température est une fonction de la pression et du volume, on écrit la relation

$$dQ = A\,dp + B\,dv.$$

La quantité de chaleur infiniment petite dQ, absorbée par le corps quand la pression et le volume subissent des variations infiniment petites, est une fonction linéaire de ces variations.

Tous les auteurs que j'ai lus ont bien le sentiment qu'il y a quelque chose d'hypothétique dans la manière d'écrire ou d'employer cette relation; mais par une circonstance curieuse tous font porter leur effort sur l'absence des termes du second ordre en $dp\,dv$, qui ne fait pas difficulté, et laissent sans examen la forme des coefficients A et B. C'est quand on suppose A et B fonctions de p, v seuls, mais indépendants de $\frac{dp}{dv}$, que l'on fait implicitement une hypothèse, qui semble n'avoir été remarquée de personne jusqu'ici.

2. Pour mettre ce point bien en lumière, passons par tous les intermédiaires. Un corps dont la relation caractéristique prise sous forme différentielle est

$$dt = a\,dp + b\,dv$$

est chauffé dans un appareil qui établit entre la pression et le vo-

lume une relation déterminée

$$p = F(v).$$

La quantité de chaleur qu'il faut lui communiquer est, par la définition même des chaleurs spécifiques,

$$dQ = C[a\,F'(v) + b]\,dv,$$

et C est une fonction de p, de v, et de la loi particulière de transformation à partir de l'état initial, c'est-à-dire des dérivées $\frac{dp}{dv}$, $\frac{d^2p}{dv^2}$, ...

Nous savons d'ailleurs que cette chaleur spécifique dépend bien au moins de $\frac{dp}{dv}$, puisque les chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant sont différentes.

Admettons que cette dérivée première intervienne seule.

L'expérience nous apprend qu'une transformation isotherme exige encore un échange de chaleur; donc le produit

$$C[a\,F'(v) + b] = C_1,$$

reste fini quand le facteur $a\,F'(v) + b$ devient nul. En outre, la chaleur spécifique ne devient infinie pour aucune autre valeur de $\frac{dp}{dv}$, elle ne devient ni nulle ni infinie quand $\frac{dp}{dv}$ s'annule ou devient infini. De toutes les fonctions qui satisfont à ces conditions la plus simple est

$$C_1 = A\frac{dp}{dv} + B, \qquad C = \frac{A\frac{dp}{dv} + B}{a\frac{dp}{dv} + b},$$

A et B ne dépendant plus que de p et v. C'est celle qui résulte de l'hypothèse universellement admise

$$dQ = A\,dp + B\,dv.$$

Mais il faut bien remarquer que c'est une *pure hypothèse :* une infinité d'autres formes de C_1 satisfont aux mêmes conditions limites. Je n'en citerai que deux exemples : 1° On peut prendre pour C_1 une fraction rationnelle en $\frac{dp}{dv}$, dont tous les coefficients

sont des fonctions de p, v, le dénominateur étant de degré $2n$ et ayant toutes ses racines imaginaires en $\frac{dp}{dv}$, tandis que le numérateur de degré $2n+1$ a toujours une racine réelle. Si le numérateur avait plusieurs racines réelles, ce n'est plus une courbe adiabatique, mais un nombre impair de courbes qui passeraient par chaque point du plan (p, v). 2° Les coefficients A, B peuvent être des polynômes d'une fonction transcendante φ, qui reste finie pour toute valeur de $\frac{dp}{dv}$, comme $\varphi = \sin\left(\alpha \frac{dp}{dv} + \beta\right)$. Il n'y a qu'une ligne adiabatique si toutes les racines φ de ce polynôme sont imaginaires ou non comprises entre -1 et $+1$. S'il y avait une seule racine admissible, le nombre des lignes adiabatiques passant par un point (p, v) serait illimité.

3. Avons-nous au moins une justification expérimentale de cette supposition

$$dQ = A\,dp + B\,dv?$$

Seuls les gaz et les vapeurs se prêteraient au contrôle; les pressions développées dans l'échauffement des solides ou des liquides sont trop grandes pour qu'on puisse songer à leur imposer une loi de dilatation $p = F(v)$ donnée à l'avance. Mais jusqu'ici toutes les déterminations faites sur les gaz se réduisent à deux $C(p, v, 0)$ et $C\left[p, v, \left(\frac{dp}{dv}\right)_0\right]$, en désignant par l'indice o la transformation adiabatique. Pour les vapeurs, les renseignements sont moins complets encore.

Il ne semble pourtant pas qu'il soit impossible d'entreprendre cette étude avec succès, en prenant pour point de départ un dispositif analogue à celui de MM. Jamin et Richard, et prenant les précautions nécessaires pour éviter entièrement les pertes par rayonnement.

4. La forme $dQ = \left(A\,\frac{dp}{dv} + B\right)dv$ est d'ailleurs nécessaire à l'existence même de toute la Thermodynamique des corps qui ne subissent pas de déformations permanentes.

Reprenons l'hypothèse générale

$$J\,dQ = \mathcal{F}\left(v, p, \frac{dp}{dv}, \frac{d^2p}{dv^2}, \ldots\right)dv,$$

$\mathfrak{F}$ étant une fonction des variables v, p, $\frac{dp}{dv}$, ..., déterminée par la nature du corps, qui donne la quantité de chaleur correspondant à une loi de transformation quelconque, lorsqu'on met à la place de p, $\frac{dp}{dv}$, ... leurs expressions en fonction de v,

$$p = F(v), \qquad \frac{dp}{dv} = F'(v), \qquad \ldots.$$

Pour que le principe de l'équivalence soit exact, il faut que l'intégrale

$$\int \left\{ \mathfrak{F}[v, F(v_1), F'(v), \ldots] - F(p) \right\} dv$$

soit nulle pour tout circuit fermé ramenant à la fois v, p aux valeurs initiales v_0, p_0, quelles que soient les discontinuités de $F'(v)$, $F''(v)$, ..., c'est-à-dire quels que soient les angles ou les variations brusques de courbure du contour. En d'autres termes, il faut que cette même intégrale étendue à un arc p_0, v_0, p_1, v_1 ait la même valeur quelles que soient la forme de cet arc entre les points extrêmes, sa direction, sa courbure en ces points; ou enfin, considérant le point $p_0 v_0$ comme fixe, que l'on ait

$$\int_{v_0}^{v_1} [\mathfrak{F}(v, F(v), F'(v), \ldots) - F(v)]\, dv = G[v, F(v_1)],$$

G étant une fonction de v, p, définie par la nature du corps seul, indépendante de la fonction F qui définit le chemin intermédiaire. C'est l'*énergie interne* du corps. Dérivons les deux membres de l'équation : il faut que l'on ait, quel que soit $F(v)$,

$$\mathfrak{F}[v, F(v), F'(v), \ldots] - F(v) = \frac{\partial G}{\partial v} + \frac{\partial G}{\partial p} F'(v),$$

ce qui ne peut avoir lieu que si $\mathfrak{F}$ est indépendant de $\frac{d^2 p}{dv^2}$, ..., et linéaire en $\frac{dp}{dv}$,

$$\mathfrak{F} = A(p, v)\frac{dp}{dv} + B(p, v).$$

5. On ne jugera peut-être pas inutile d'étendre les vérifications expérimentales du principe de l'équivalence, si l'on compare le rôle capital qu'on tend à lui donner dans la Science

moderne et qui en fait une sorte d'axiome, presqu'un article de foi, avec le petit nombre d'expériences qui servent à l'établir sous la forme où nous l'utilisons principalement. Écartons d'abord les deux méthodes qui donnent une bonne détermination directe, les méthodes de frottement ordinaire ou électrique, dans lesquelles les corps ne décrivent point de cycle, mais acquièrent et conservent pendant toute la durée de l'expérience un état permanent, dont la nature est encore fort obscure. La seule méthode dont la précision soit de même ordre est précisément celle qui repose sur la mesure du rapport des chaleurs spécifiques des gaz parfaits soit par l'expérience de Clément et Desormes, soit par la vitesse du son, et elle implique l'hypothèse que j'ai signalée au début de cet article.

Quant aux vapeurs, aux liquides, aux solides, tout ce qu'on peut dire, c'est que leurs propriétés n'ont montré aucune contradiction déterminée, ont même fourni presque toujours un accord remarquable quant au sens et à l'ordre de grandeur des phénomènes, avec les conséquences des deux principes de la Thermodynamique. Mais les déterminations numériques sont bien trop difficiles pour que cet ensemble de confirmations, de nature à produire la conviction, fournisse une véritable preuve. Si l'on voulait en déduire l'équivalent mécanique de la chaleur, aucune des expériences sur les transformations des solides ou des liquides ne le donnerait à plus de $\frac{1}{5}$ ou $\frac{1}{10}$ près de sa valeur.

Quelquefois le désaccord s'est trouvé bien plus grand encore. comme dans les expériences par lesquelles Edlund a essayé d'appliquer à l'élévation de température des fils métalliques par traction adiabatique la relation $\delta T = \frac{\lambda}{JC}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \delta P$, déduite de la comparaison des deux principes de la Thermodynamique. J'espère montrer prochainement d'où provient ce désaccord, dans une étude d'ensemble sur les corps qui subissent des déformations permanentes.

PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES PRODUITS PAR LES RADIATIONS;

PAR M. RIGHI (1).

Voulant chercher l'explication des phénomènes décrits récemment par MM. Hertz (2), E. Wiedemann et Ebert (3), et Hallwachs (4), j'ai été amené à étudier l'action des radiations dans les phénomènes de l'électricité de contact entre les métaux, et voici les premiers résultats que j'ai obtenus :

a. Un disque métallique vertical A peut s'approcher plus ou moins d'une toile métallique B tendue parallèlement au disque. Cette disposition a pour but de pouvoir faire tomber les radiations sur les parties d'un des métaux qui sont très près de l'autre. Un des métaux, par exemple A, communique avec un des couples de quadrants d'un électromètre de sensibilité convenable (un volt correspondant à une déviation de 130 divisions de l'échelle), l'autre B communique avec l'autre couple de quadrants et avec la terre, pendant que l'aiguille est maintenue à un potentiel constant (par 100 couples zinc-eau-cuivre).

Si l'on fait communiquer pour un instant A avec la terre, puis si l'on fait tomber sur le système une radiation convenable, on voit l'aiguille se dévier peu à peu jusqu'à une certaine valeur, à laquelle elle arrive d'autant plus promptement, que la source des radiations est plus proche, et que la surface des métaux est plus étendue. Cette déviation est négative si A est zinc et B laiton. On obtient la même valeur finale si l'on commence par charger A de manière à avoir une déviation plus grande. Si A est très près de B, la déviation permanente de l'électromètre ne varie pas si tout à coup on éloigne A de B, ce qui prouve que les radiations ont réduit les deux métaux au même potentiel.

Par conséquent, ladite déviation mesure, en valeur absolue, la différence de potentiel de contact entre les métaux A et B. En

(1) Note présentée à l'*Ac. R. dei Lincei*, le 4 mars 1888.

(2) *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 983; 1887.

(3) *Ibid.*, t. XXXIII, p. 241; 1888.

(4) *Ibid.*, t. XXXIII, p. 301; 1888.

effet, si l'on prend comme zéro le potentiel des quadrants en communication avec le sol, et si V est le potentiel de A et V′ celui de B, lorsque les deux métaux communiquent avec la terre, la force électromotrice de contact entre A et B sera égale à $V - V'$. Si donc X est le potentiel des quadrants qui communiquent avec A à la fin de l'expérience, le potentiel de A sera alors $X + V$, pendant que celui de B est encore V′. On aura

$$X + V = V' \quad \text{ou} \quad X = V' - V.$$

Si l'on met B, au lieu de A, en communication avec l'électromètre, on obtient une déviation de signe contraire et d'égale valeur absolue. Le système des deux métaux A et B lorsqu'ils reçoivent les radiations se comporte donc comme un couple, qu'on pourra appeler *couple photo-électrique*.

La lumière du soleil ne produit pas ces effets, du moins d'une manière assez distincte; la lumière du magnésium est plus active et celle de l'arc voltaïque donne des résultats très notables. En formant l'arc entre charbon et zinc, comme si l'on voulait projeter le spectre d'émission de ce métal, le phénomène devient plus intense, car en peu de secondes la déviation de l'électromètre arrive à son maximum. Cela indique que le phénomène est dû principalement aux rayons ultra-violets. De plus, une lame de verre placée sur le chemin des rayons arrête presque tout à fait l'action, pendant qu'une lame de quartz produit un affaiblissement très petit. Souvent on peut avec avantage concentrer les rayons avec une lentille de quartz.

b. Quatre *couples photo-électriques* formés chacun par un disque du métal A et une toile métallique du métal B sont associés en série. Lorsque les radiations tombent sur les toiles, on peut observer les phénomènes électrostatiques que l'on obtient avec une pile à circuit ouvert, comme si les métaux qui forment cette *pile photo-électrique* étaient immergés dans un vase d'eau.

c. On peut supprimer la toile métallique et faire tomber simplement les radiations sur une lame conductrice communiquant avec l'électromètre, après qu'on l'a mise pour un moment en communication avec la terre. Avec les métaux que j'ai mis en expérience, on obtient une déviation positive très lente. Il paraît que

les corps qui entourent la lame jouent le rôle de la toile dans la première expérience; par conséquent, il est probable que de l'électricité négative passe dans ces corps et de là à la terre.

d. Si A est un disque de laiton couvert de sélénium conducteur, on peut reconnaître avant tout que ce corps est plus électronégatif que le charbon de cornue, et qu'il se comporte comme le charbon, mais avec plus d'intensité, lorsqu'il forme avec un métal un *couple photo-électrique.*

Mais, si l'on supprime les rayons ultra-violets dans le but d'empêcher la production du phénomène déjà décrit, on peut reconnaître que les autres rayons font varier la force électromotrice de contact entre le sélénium et un métal quelconque, le sélénium devenant plus électronégatif. Par exemple, la force électromotrice de contact entre le sélénium et la toile de laiton s'est accrue d'un quart environ de sa valeur lorsque le sélénium a été exposé aux radiations.

Laissant de côté ce phénomène, qui est d'une nature très différente de ceux qu'on a décrits plus haut, et sans essayer une explication complète, ce qui serait prématuré, je ferai seulement noter qu'il semble qu'on puisse accepter d'une manière provisoire l'idée d'une convection électrique produite par les radiations, à partir des corps sur lesquels, à cause des forces électromotrices de contact, il y a une densité électrique de certain signe (probablement le négatif), vers les corps sur lesquels la densité est, pour la même cause, de signe contraire (positif).

NOTE TOUCHANT UN TRAVAIL DE M. GRIMALDI « SUR LA DILATABILITÉ THERMIQUE DES LIQUIDES » (1);

Par M. P. DE HEEN.

On doit à M. Grimaldi une série de remarquables recherches sur la dilatabilité et sur la compressibilité des liquides. Après

(1) *Voir* p. 72.

avoir déterminé ces grandeurs par l'expérience, ce physicien examine jusqu'à quel point les valeurs obtenues peuvent s'exprimer par la formule de Dupré et par les miennes.

M. Grimaldi fait remarquer avec raison que les variations du coefficient de compressibilité avec la température, *alors que l'on opère toujours sur la même masse de liquide*, ne peuvent se représenter par la formule de Dupré

$$(1) \qquad \beta = \frac{T\alpha V^2}{k}.$$

Il faut, au contraire, écrire, comme le fait très bien remarquer M. Grimaldi,

$$(2) \qquad \beta' = \frac{T\alpha V}{k}.$$

En un mot, β représente le coefficient de compressibilité rapporté à l'unité de volume et β' représente le coefficient de compressibilité rapporté à l'unité de masse.

Seulement M. Grimaldi oublie de faire remarquer que, si dans le premier cas notre expression peut s'écrire sous la forme générale

$$(3) \qquad \frac{\beta_t}{\beta_0} = \frac{T_t}{T_0} V^{2m-1},$$

elle doit s'écrire dans le second cas sous la forme

$$(4) \qquad \frac{\beta'_t}{\beta'_0} = \frac{T_t}{T} V^{2m-2}.$$

Or c'est l'expression (4), et non pas l'expression (3), qui est applicable aux recherches de M. Grimaldi. Dans ces conditions l'accord entre l'observation et la théorie serait très satisfaisant.

Comme nous l'avons fait remarquer antérieurement, ces formules se confondent avec celle de Dupré si l'on pose $n = 6$ ou $m = 2$.

Mais voici maintenant la partie importante de la question, telle qu'elle se pose pour M. Grimaldi.

Ce physicien montre que l'équation (2) fournit des résultats satisfaisants pour l'éther et l'hydrure d'amyle, alors que *ces mêmes* liquides ne fournissent pas de résultats satisfaisants par l'applica-

tion de notre expression théorique

$$\frac{dV}{dt} = \alpha_0 V^m. \tag{5}$$

M. Grimaldi conclut que ces liquides, satisfaisant aux conditions théoriques pour la compressibilité, doivent être considérés comme *physiquement stables* et par conséquent de nature à être examinés par la théorie.

Il faudrait admettre, d'après M. Grimaldi, que le travail de dilatation n'est pas une constante, mais bien une fonction de la température.

Nous ne pensons pas qu'il faille adopter cette conclusion, par cela que le coefficient de compressibilité ne peut pas être soumis à la théorie d'une manière aussi rigoureuse que les autres propriétés. En effet, comme nous l'avons fait remarquer, tous les faits prouvent que la variation de volume d'un liquide *par la pression* n'est pas simplement le résultat du rapprochement des molécules, mais qu'elle est accompagnée d'un changement de constitution. Les faits qui corroborent cette hypothèse sont très nombreux; aussi serions-nous entraînés dans des développements trop considérables si nous voulions les exposer ici. Nous nous permettrons de renvoyer le lecteur à l'Ouvrage que nous venons de publier et qui renferme l'ensemble de notre théorie (¹).

Malgré cette particularité, les écarts que l'on observe sont peu sensibles, ainsi que M. Grimaldi le fait remarquer lui-même, lorsqu'il s'agit de liquides peu dilatables; mais il n'en est nullement ainsi pour les liquides qui ont été examinés par ce physicien. Aussi la valeur de m varie-t-elle notablement lorsqu'on passe de la compressibilité à la dilatabilité.

Voici maintenant ce qui se présenterait si l'éther et l'hydrure d'amyle avaient une constitution invariable *avec la température*, mais variable *avec la pression*. La valeur *théorique* de n permettrait de déterminer la loi de la dilatabilité, mais ne permettrait plus de déterminer la loi de compressibilité. De plus, ainsi que nous l'avons remarqué, d'une manière constante *n serait trop*

(¹) *Recherches touchant la Physique comparée et la théorie des liquides*, 2ᵉ Partie, p. 65 et 105. Gauthier-Villars, 1888.

grand pour être appliqué à cette dernière propriété. (Nous avons même constaté cette tendance pour les liquides peu dilatables.)

Dans le cas actuel, où la constitution est variable avec la température et avec la pression, nous voyons *s'établir une compensation*, n se confond sensiblement avec le nombre théorique, et cela par suite d'un accroissement *anormal* dû à cette variation de constitution avec la température.

C'est donc par suite d'une circonstance que l'on pourrait désigner sous le nom de *fortuite* que l'accord s'est produit ici entre la théorie et l'observation.

En terminant sa Note, M. Grimaldi fait remarquer avec raison qu'il y a eu méprise de ma part au sujet de la grandeur des coefficients de compressibilité qu'il a déterminés avec le soin qui caractérise toutes ses recherches. Mais il s'est mépris complètement en me prêtant cette pensée que n varie si l'on passe d'une propriété à une autre. J'ai simplement fait remarquer que ma formule *théorique* peut être employée à titre de formule *empirique,* qu'il suffit pour cela d'attribuer à n des valeurs convenables. Mais ces valeurs de n n'ont aucun caractère théorique.

SUR LA LIQUÉFACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE EN PRÉSENCE DE L'AIR;

PAR M. DUHEM.

M. Cailletet [1], en 1880, fit une observation extrêmement importante et entièrement inattendue. Ayant comprimé dans son appareil un mélange formé de 1 partie d'air et de 5 parties d'acide carbonique, M. Cailletet vit d'abord ce dernier gaz prendre l'état liquide sous une pression modérée. Puis, continuant à augmenter la pression avec lenteur, afin que la température demeurât constante, M. Cailletet vit le liquide disparaître pour une pression suffisante. Si l'on diminue lentement la pression, le

[1] *Comptes rendus*, t. XC, p. 210, et *Journal de Physique*, 1re série, t. IX, p. 192; 1880.

liquide reparaît subitement au moment où l'on revient à la pression pour laquelle il avait disparu dans la première expérience et, à une température donnée, on voit le ménisque se reformer dès que la pression a atteint une valeur déterminée d'autant plus basse que la température est plus élevée. Ainsi le liquide peut être distingué du gaz :

A 132^{atm}	à la température de	$+5^{\circ},5$
124	»	+10
120	»	+13
113	»	+18
110	»	+19

enfin, à 21° le gaz carbonique comprimé au-dessus de 350^{atm} ne se liquéfie plus.

M. Jamin (¹) a proposé une théorie de ces curieux phénomènes. Remarquant que le point critique est le point où le gaz et la vapeur ont même densité, il supposa qu'à cette température le liquide ne cessait pas d'exister ; mais que, ayant même pesanteur spécifique que la vapeur, il demeurait mélangé à cette vapeur, et par conséquent impossible à distinguer. De même, lorsque l'atmosphère de vapeur et de gaz non liquéfiable qui, dans les expériences en question, surmonte le liquide, a pris, par le fait de la compression, un poids spécifique égal à celui du liquide, le liquide se mélange à cette atmosphère, et il devient impossible de le distinguer.

Si cette théorie est exacte, le phénomène doit se produire d'autant plus vite que le gaz mélangé à l'acide carbonique est plus dense. Ainsi, il faudra, pour voir disparaître le liquide, exercer une pression plus grande lorsque ce gaz est de l'hydrogène que lorsque ce gaz est de l'air. Ce résultat, prévu par M. Jamin, a été vérifié expérimentalement par M. Cailletet.

D'après la théorie de M. Jamin, il semble qu'en continuant à comprimer le système la densité du mélange gazeux doit devenir supérieure à celle du liquide, et que par conséquent le liquide doit se rassembler au sommet du tube. « C'est un second essai,

(¹) *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. II, p. 389 ; 1883.

dit M. Jamin, que j'ai proposé à M. Cailletet, qui s'est empressé de le tenter; il n'y a pas réussi, mais je ne désespère pas. »

Mais la théorie de M. Jamin présente une autre difficulté non moins grave. Il ne suffit pas en effet que deux fluides présentent la même densité pour qu'ils se mélangent de telle manière qu'il ne soit plus possible de les distinger. Les expériences de Plateau sur la statique des liquides soustraits à l'action de la pesanteur sont là pour le prouver. Pour que deux fluides, primitivement séparés, viennent à se mélanger, il faut que leurs attractions moléculaires deviennent les mêmes. Au point critique, cette condition est évidemment vérifiée si l'on admet que le liquide et la vapeur deviennent identiques. Mais on ne voit plus pourquoi l'acide carbonique liquide, d'une part, d'autre part, le mélange d'air et d'acide carbonique gazeux, auraient les mêmes attractions moléculaires au moment où ils ont la même densité.

Il nous a semblé possible de rendre compte, au moins d'une manière générale, des faits signalés par M. Cailletet. L'extrême ignorance dans laquelle nous nous trouvons des lois auxquelles sont soumis les mélanges gazeux dans les conditions de température et de pression où M. Cailletet opérait ne nous permet pas d'espérer autre chose qu'un aperçu d'ensemble.

Le système supposé soumis à la pression p et porté à la température absolue T renferme un poids total M d'acide carbonique, et un poids $\mathbf{M}$ d'un gaz non liquéfiable aux températures où l'on opère, d'air par exemple. Il s'agit de savoir si, dans l'état d'équilibre, ce système renfermera ou non une certaine quantité d'acide carbonique liquide.

Supposons qu'il renferme un poids m d'acide carbonique liquide, et un poids m_1 d'acide carbonique gazeux. L'acide carbonique liquide a dissous un poids μ d'air, ce qui réduit à μ_1 le poids d'air mélangé à l'acide carbonique gazeux. Nous avons

$$(1) \qquad \left\{ \begin{aligned} m + m_1 &= \mathrm{M}, \\ \mu + \mu_1 &= \mathbf{M}. \end{aligned} \right.$$

Le potentiel thermodynanique du mélange liquide peut s'écrire

$$\Phi = m f\left(p, \mathrm{T}, \frac{\mu_1}{m}\right) + \mu \varphi\left(p, \mathrm{T}, \frac{\mu_1}{m}\right).$$

Le potentiel thermodynamique du mélange gazeux peut s'écrire

$$\Phi_1 = m_1 f_1\left(p, \mathrm{T}, \frac{\mu_1}{m_1}\right) + \mu_1 \varphi_1\left(p, \mathrm{T}, \frac{\mu_1}{m_1}\right).$$

Les conditions d'équilibre sont les suivantes :

$$(2) \qquad \left\{ \begin{aligned} f\left(p, \mathrm{T}, \frac{\mu}{m}\right) &= f_1\left(p, \mathrm{T}, \frac{\mu_1}{m_1}\right), \\ \varphi\left(p, \mathrm{T}, \frac{\mu}{m}\right) &= \varphi_1\left(p, \mathrm{T}, \frac{\mu_1}{m_1}\right). \end{aligned} \right.$$

Lorsqu'on se donne p et T, les équations (1) et (2) permettent de calculer les quatre inconnues m, m_1, μ, μ_1 et par conséquent de déterminer l'état du système. Il est aisé de voir que si l'on remplace M par kM, et $\mathbf{M}$ par $k\mathbf{M}$, les solutions m, m_1, μ, μ_1 des équations (1) et (2) seront remplacées par km, km_1, $k\mu$, $k\mu_1$. En d'autres termes, ces solutions sont des fonctions homogènes et du premier degré des quantités M et $\mathbf{M}$. Si nous posons

$$\lambda = \frac{\mathbf{M}}{\mathrm{M}},$$

la valeur de m déduite des équations (1) et (2) pourra s'écrire

$$m = \mathrm{F}(p, \mathrm{T}, \lambda)\mathrm{M}.$$

Si $\mathrm{F}(p, \mathrm{T}, \lambda)$ est positif, le système en équilibre renfermera du liquide. Si au contraire $\mathrm{F}(p, \mathrm{T}, \lambda)$ est négatif, le système en équilibre sera un mélange gazeux homogène.

Considérons l'équation

$$(3) \qquad \mathrm{F}(p, \mathrm{T}, \lambda) = 0.$$

Pour chaque valeur de λ, cette équation représente une courbe, qui se déforme et se déplace au fur et à mesure que l'on fait varier λ. D'un côté de la courbe $\mathrm{F}(p, \mathrm{T}, \lambda)$ est positif et le système en équilibre renferme du liquide; de l'autre côté de la courbe, $\mathrm{F}(p, \mathrm{T}, \lambda)$ est négatif et le système en équilibre est un mélange gazeux homogène. L'équation $\mathrm{F}(p, \mathrm{T}, \lambda) = 0$ permet donc de déterminer la pression pour laquelle le liquide apparaît ou disparaît dans un système de composition λ porté à la température T.

La question qui nous occupe serait résolue si nous savions comment la courbe $\mathrm{F}(p, \mathrm{T}, \lambda) = 0$ se déforme lorsqu'on change

la valeur de λ. Nous ne pouvons malheureusement déduire des données que nous possédons que des renseignements très imparfaits sur la déformation de ces courbes.

Remarquons en premier lieu que, lorsqu'on donne à λ la valeur o, cas auquel le système ne renferme que de l'acide carbonique pur, la courbe dont il s'agit coïncide avec la courbe des tensions de vapeur saturée de l'acide carbonique.

Remarquons en second lieu que, lorsqu'on fait croître λ au delà de toute limite, on tend vers un système qui ne renfermerait plus que de l'air sans mélange d'acide carbonique. Il n'y a plus alors pour aucune pression ni aucune température d'acide carbonique liquide dans le système ([1]). La courbe définie par l'équation (1) s'éloigne donc indéfiniment lorsque λ croît au delà de toute limite.

En troisième lieu, nous pouvons admettre que, lorsque, en maintenant constantes la composition d'un système et la pression qu'il supporte, on augmente sa température, la quantité de liquide qu'il renferme diminue. Il en résulte que, pour toute la courbe définie par l'équation (3), $F(p, T, \lambda)$ est positif à gauche de la courbe et négatif à droite.

Enfin il est aisé de voir que de deux courbes correspondant à des valeurs différentes de λ, celle qui correspond à la plus grande valeur de λ est située à gauche de celle qui correspond à la moindre valeur du même paramètre.

Soient, en effet,

$$F(p, T, \lambda') = 0,$$
$$F(p, T, \lambda'') = 0$$

les équations de ces deux courbes, λ' étant supérieur à λ''.

Supposons que la première courbe puisse être située à droite de la seconde; prenons un point de cette première courbe, et soient p et T les coordonnées de ce point. A la pression p et à la température T, un système de composition λ'' en équilibre est un système homogène gazeux, car le point (p, T) est à droite de la

(1) Il est bien entendu que, dans toute cette théorie, l'air est considéré comme un gaz permanent ou, en d'autres termes, que l'on suppose la température supérieure à — 130° C.

courbe relative à ce système. A ce système homogène en équilibre ajoutons du gaz non liquéfiable jusqu'à ce que sa composition devienne λ''; laissons d'ailleurs la pression et la température invariables. Le liquide va apparaître dans le système en équilibre. On serait donc conduit à cette conclusion *peu vraisemblable* que, en ajoutant à un mélange gazeux d'acide carbonique et d'air une certaine quantité d'air à la même température et à la même pression, on peut déterminer la liquéfaction de l'acide carbonique.

La courbe $F(p, T, \lambda) = 0$ s'éloigne donc vers la gauche au fur et à mesure que λ augmente.

La courbe des tensions de vapeur saturée

$$F(p, T, 0) = 0$$

présente une branche parabolique, en sorte que, si l'on cherche à mener à cette courbe une tangente verticale, cette tangente et son point de contact sont l'un et l'autre rejetés à l'infini. En est-il encore de même dans la courbe

$$F(p, T, \lambda) = 0,$$

quelle que soit la valeur de λ? Nous n'en savons rien. Nous resterons donc dans le cas le plus général en supposant que, si l'on cherche à mener à une de ces courbes une tangente verticale, on trouvera au problème une solution.

Les coordonnées du point de contact de cette tangente avec la courbe qui correspond à une valeur déterminée de λ seront données par les équations

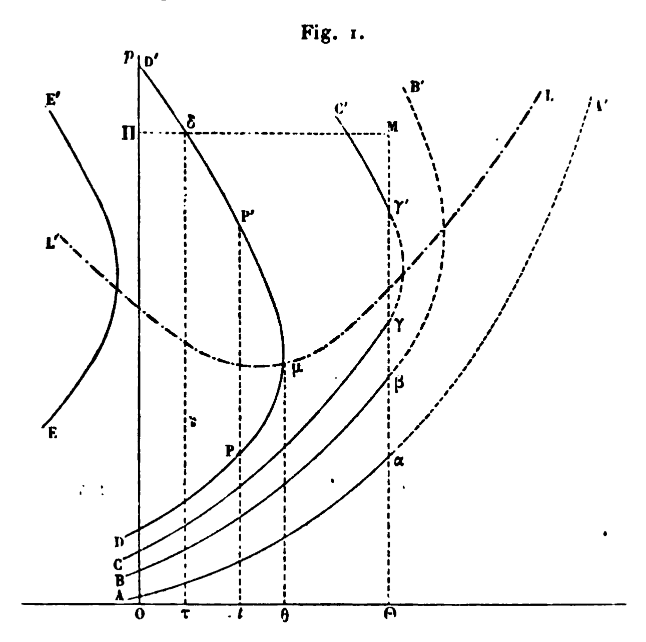
$$F(p, T, \lambda) = 0,$$
$$\frac{\partial}{\partial p}(p, T, \lambda) = 0.$$

En éliminant λ entre ces deux équations, on obtiendra l'équation du lieu des points où les courbes que nous considérons admettent une tangente verticale. Lorsque λ est égal à 0, le point est rejeté à l'infini, en sorte que le lieu admet une branche parabolique analogue à celle des courbes de tension de vapeur. D'autre part, lorsque λ croît au delà de toute limite, la courbe $F(p, T, \lambda) = 0$ est rejetée à l'infini tout entière. Le lieu dont nous parlons présente donc

une autre branche infinie, mais nous ignorons si cette dernière branche est parabolique.

La *fig.* 1 représente les divers résultats que nous venons d'obtenir. La courbe AA' représente la courbe des tensions de vapeur saturée. Les courbes BB', CC', DD', EE' sont les courbes d'apparition du liquide pour des mélanges de plus en plus riches en gaz non liquéfiable. La ligne LL' est le lieu des points où ces courbes admettent une tangente verticale.

Fig. 1.



Pour rendre compte des phénomènes, il faut ajouter à cette figure les lignes qui limitent le champ des expériences.

Soit, en premier lieu, Θ la température critique. Menons une parallèle $T = \Theta$ à l'axe des pressions. Les parties des courbes AA', BB', ... qui sont situées à droite de cette parallèle n'ont plus aucune signification physique, puisqu'au delà du point critique les mots *liquide* et *vapeur* n'ont plus de sens. Les parties $\alpha A'$, $\beta B'$, ... de ces courbes n'ont plus qu'une signification purement analytique, comme représentation des points définis par une certaine équation

$$F(p, T, \lambda) = 0,$$

lorsqu'on donne à T des valeurs supérieures à Θ.

En second lieu, les températures atteintes dans les expériences présentent une certaine limite inférieure. Nous supposerons que cette limite ait été prise pour zéro de l'échelle. La ligne limite correspondante sera alors la droite Op.

Enfin les pressions ne peuvent devenir supérieures à une certaine limite Π. Le champ des expériences est représenté par le rectangle OΘMΠ.

Examinons maintenant les diverses formes de courbe que nous pouvons rencontrer :

1° La courbe AA′, qui est la courbe des tensions de vapeur saturée, présente une branche parabolique. Si l'on exclut les états qui ne seraient point état d'équilibre, il existe à chaque température inférieure au point critique une pression et une seule pour laquelle le système commence à renfermer du liquide. Il en renferme pour toute pression supérieure; pour toute pression inférieure, il ne renferme qu'un mélange gazeux.

2° Si nous introduisons dans le système une petite quantité d'un gaz non liquéfiable, nous obtenons une courbe telle que BB′. Le point où la tangente est verticale, rejeté à l'infini pour $\lambda = 0$, est encore rejeté à une grande distance lorsque λ a une valeur suffisamment petite. La courbe BB′, après être montée de gauche à droite, revient vers la gauche, mais en restant en dehors du champ des expériences. La portion Bβ reste seule accessible. Les choses se passent alors à peu près comme dans un système qui ne renferme pas de gaz liquéfiable. A une température inférieure au point critique, si nous commençons à comprimer le système, il restera d'abord à l'état de mélange gazeux homogène; puis, sous une pression bien déterminée, d'autant plus élevée que la température est plus élevée, le liquide apparaîtra, et ensuite, quelle que soit la pression à laquelle le système est soumis, il continuera à renfermer du liquide.

Les expériences d'Andrews sur la compressibilité de l'acide carbonique nous présentent un exemple du cas que nous venons de traiter. Dans ces expériences, en effet, comme Andrews l'a remarqué, l'acide carbonique renfermait un peu d'air.

3° La courbe CC′ correspond à un cas qui n'a été réalisé dans aucune des expériences, peu nombreuses d'ailleurs, qui ont été

faites sur ce sujet. Nous n'en parlerons donc pas. D'ailleurs, par l'étude du cas suivant, on verrait aisément ce qu'il y a à en dire.

4° Si le point où la courbe admet une tangente verticale est compris à l'intérieur du champ des expériences, la courbe présente une forme telle que DD'. Nous désignerons par μ le point où la tangente est verticale, et par θ l'abscisse du point μ. Nous supposerons que la courbe sorte du champ en coupant la droite ΠM en un point δ dont nous représenterons l'abscisse par τ. Nous distinguerons trois cas, selon que la température d'une expérience est inférieure à τ, comprise entre τ et θ, ou supérieure à θ.

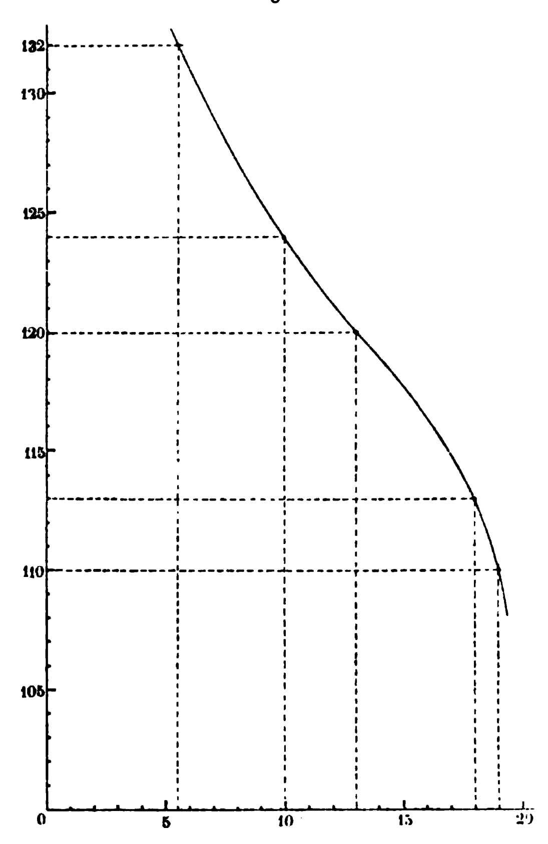
Supposons d'abord que nous comprimons graduellement le système à une température inférieure à τ. Le point figuratif se déplace sur une parallèle à l'axe des pressions, qui, dans le champ des expériences, rencontre la courbe en un seul point, correspondant à une pression bien déterminée. Tant que la pression que supporte le système est inférieure à cette valeur, le système ne renferme pas de liquide. Il en renferme au contraire lorsque la pression s'élève au delà de cette valeur.

Supposons en second lieu que nous comprimions graduellement le système à une température t comprise entre τ et θ. Le point figuratif se déplace sur une parallèle à l'axe des pressions qui rencontre la courbe en deux points P et P' situés dans le champ des expériences. Tant que la pression est inférieure à tP, le système est à l'état de mélange gazeux homogène. Au moment où la pression atteint la valeur tP, le liquide apparaît, et le système continue à renfermer du liquide jusqu'au moment où la pression atteint la valeur tP'. A ce moment, le liquide disparaît pour ne plus reparaître sous aucune pression, quelque grande qu'elle soit. On voit de plus que la pression tP, sous laquelle le liquide apparaît lorsqu'on comprime le système, est d'autant plus élevée que la température est elle-même plus élevée; au contraire, la pression tP' sous laquelle le liquide disparaît est d'autant moindre que la température est plus élevée. Au moment où la température t atteint la valeur θ, ces deux pressions se confondent.

Supposons enfin que l'on comprime le système à une température supérieure à θ. Nous voyons aisément que le système se présente sous toutes les pressions à l'état de mélange homogène gazeux.

Nous n'avons pas besoin de faire resssortir l'accord que ces conséquences présentent avec les faits que M. Cailletet a observés, et que nous avons rappelés au commencement de cette Note. Les expériences de M. Cailletet ont porté sur un mélange de 5^{vol} d'acide carbonique pour 1^{vol} d'air. Malheureusement, M. Cailletet n'a pas indiqué, dans la Note qu'il a communiquée à l'Académie des Sciences, les valeurs de la pression tP aux différentes températures. Il n'a indiqué que les valeurs de la pression tP', ce qui ne nous donne de renseignements que sur la portion $\mu D'$ de la courbe DD'. La *fig.* 2 représente les résultats que l'on peut

Fig. 2.



déduire dc ces renseignements. Les divisions portées sur l'axe des abscisses représentent les degrés C. Les divisions portées sur

l'axe des ordonnées représentent les atmosphères, l'origine des coordonnées étant supposée répondre à 100^{atm}. La forme générale de la courbe concorde bien avec ce qui précède : la courbe présente seulement une inflexion que nous ne pouvions prévoir, mais qui n'altère en rien les considérations précédentes. L'existence d'une tangente parallèle à l'axe des pressions à une température voisine de 20° ne saurait être douteuse, ce qui confirme le point fondamental de la théorie précédente.

5° Lorsque λ continue à croître, la courbe, qui doit être rejetée à l'infini pour les valeurs infinies de λ, finit par sortir entièrement du champ des expériences. Le mélange reste alors gazeux, quelque grande que soit la pression à laquelle on le soumet. C'est ce qui arrivait, dans les expériences de M. Cailletet, pour un mélange d'un volume d'acide carbonique et d'un volume d'air.

L'équation $F(p, T, \lambda) = 0$, sur la considération de laquelle repose toute cette théorie, change *évidemment de forme* si l'on considère des gaz différents. Un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique ne se comportera donc pas comme un mélange d'air et d'acide carbonique.

TH. ANDREWS. — On the properties of matter in the gaseous and liquid states under various conditions of temperature and pressure (Sur les propriétés de la matière prise dans diverses conditions de température et de pression sous l'état liquide et sous l'état gazeux); *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. CLXXVIII (A), p. 45; 1888.

M. Cailletet a étudié, il y a plusieurs années, la compressibilité des mélanges formés par un gaz facilement liquéfiable, tel que l'acide carbonique, et par un gaz difficilement liquéfiable, tel que l'air ou l'hydrogène. Il a mis en lumière, à ce propos, ce fait très remarquable : lorsque, à une certaine température, on augmente graduellement la pression supportée par le mélange, pour une certaine pression, on voit apparaître du liquide; puis, si l'on continue à augmenter la pression, il arrive un moment où la surface de séparation du liquide et du gaz devient trouble et disparaît. Si l'on diminue la pression, le liquide reparaît pour la valeur de la pression qui l'avait fait disparaître.

C'est ce phénomène qui est étudié dans le Mémoire posthume d'Andrews.

Andrews a étudié la compressibilité de mélanges formés d'acide carbonique et d'azote. Les faits les plus saillants qu'il ait observés sont les suivants :

Le point critique est abaissé par le mélange d'une certaine quantité d'azote. Pour un mélange de 1^{vol} d'azote et de $3^{vol},43$ d'acide carbonique, ce point est à la température de 14° et à la pression correspondante de 98^{atm}.

Aux températures inférieures, Andrews a noté la pression p dans laquelle le liquide apparaît par augmentation de pression, puis la pression p' sous laquelle il réapparaît après avoir disparu par compression. Le résultat de ses mesures est le suivant :

Températures.	p.	p'.
°	atm	atm
6,3	68,7	113,2
9,9	77,6	107,8
13,2	91,6	103,2

Les deux séries de valeurs de p et de p' convergent évidemment, dit Andrews, vers la pression critique du mélange (98^{atm}) lorsque la température tend vers le point critique (14°). On le voit aisément en prenant la moyenne $\frac{p+p'}{2}$, car on trouve

Températures.	$\frac{p+p'}{2}$.
°	atm
6,8	90,9
9,9	92,7
13,2	97,4

Les faits mis en évidence par Andrews sont entièrement conformes à ceux auxquels nous sommes parvenus théoriquement dans notre Note sur la *Liquéfaction de l'acide carbonique en présence de l'air*, insérée ci-dessus. Lorsque cette Note a été imprimée (septembre 1887), le Mémoire d'Andrews n'avait pas encore paru ; mais la priorité de la découverte dont il s'agit lui appartient incontestablement, puisque son Mémoire a été lu à la Société Royale le 18 mars 1886.

Nous sommes heureux de reconnaître cette priorité et de constater le parfait accord qui existe entre nos vues théoriques et les expériences d'Andrews. P. Duhem.

W. OSTWALD. — Elektrochemische Studien, fünfte Abhandlung : Ueber das Gesetz von Kohlrausch (Études électrochimiques, 5e Mémoire : Sur la loi de Kohlrausch). *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. I, p. 74-86 et 97-109; 1887.

M. Ostwald, professeur à l'École polytechnique de Riga, et M. van t'Hoff, professeur à l'Université d'Amsterdam, ont fondé récemment à Leipzig, sous le titre de *Zeitschrift für physikalische Chemie,* un Recueil mensuel consacré à l'étude de la Chimie physique, c'est-à-dire à l'application des méthodes purement physiques à la solution des problèmes soulevés par la Chimie. La Thermochimie, l'analyse spectrale ne sont que des branches particulières de la science nouvelle : les mesures des poids spécifiques, des points de congélation, des forces élastiques maximum, des hauteurs osmotiques, des diverses propriétés moléculaires ou électriques semblent appelées à y jouer un rôle important. En particulier, la considération des conductibilités électriques a fourni la matière de trois Mémoires de MM. Ostwald, Walden et Arrhenius, dont je me propose de faire connaître les principaux résultats.

1. Ce qui caractérise spécialement ces trois Mémoires, c'est que la valeur absolue des conductibilités moléculaires y joue un moindre rôle que la variation de cet élément avec la dilution. Si l'on admet en effet la loi que j'ai énoncée, *la valeur absolue de la conductibilité moléculaire dans les dilutions extrêmes ne peut rien nous apprendre sur la nature particulière d'un sel normal,* puisque cette conductibilité est indépendante de la basicité de l'acide, de la valeur du métal de la base et en général de toutes les propriétés chimiques du sel. Ce n'est que dans la manière dont la conductibilité du sel varie avec la dilution que ces propriétés spécifiques peuvent se révéler.

On se souvient que je désigne sous le nom de *sels normaux* ceux dont la répartition au sein du dissolvant n'est pas modifiée

par l'électrolyse. Les acides et les bases en dissolution, les sels de soude, les sels des métaux alcalino-terreux, les sels de beaucoup d'acides organiques, échappent à cette définition.

L'étude de sels appartenant particulièrement au groupe alcalino-terreux avait conduit M. Kohlrausch ([1]) à énoncer la loi suivante :

La conductibilité moléculaire d'un sel neutre en dissolution étendue est la somme de deux constantes caractéristiques, l'une de l'acide, l'autre de la base du sel.

Cette loi ne se vérifie pas dès qu'on veut l'étendre aux sels des métaux communs (zinc, cuivre, etc.) auxquels la loi des conductibilités moléculaires s'applique, au contraire, fort bien à la limite. Elle est sujette à des restrictions qui n'ont pu être formulées d'une manière précise.

Peut-être n'est-il pas hors de propos de spécifier d'une manière encore plus complète en quoi la loi de M. Kohlrausch diffère de la loi des conductibilités moléculaires. On sait que les constantes caractéristiques de la loi de M. Kohlrausch représentent, à un facteur près, les vitesses qu'il faut attribuer aux deux ions, au sein du liquide électrolytique, pour expliquer la perte de concentration inégale aux deux pôles, quand on admet que la molécule électrolytique se confond avec la molécule simple du sel anhydre. Adoptons momentanément cette conception. Il est clair que, si les deux ions possèdent des vitesses inégales (sels anormaux), la loi des conductibilités moléculaires ne saurait s'appliquer, puisqu'elle suppose essentiellement les pertes de concentration aux deux pôles égales. Nous sommes donc parfaitement d'accord sur les faits matériels et ne différons que par l'interprétation ; MM. Kohlrausch et Ostwald attribuent à la variabilité de la vitesse des ions ce que j'attribue à la variabilité de constitution de la molécule électrolytique.

Mais dans les cas où la loi des conductibilités moléculaires est directement applicable, elle va plus loin que la loi de M. Kohlrausch ; car si les vitesses des deux ions d'un certain sel sont égales (sels normaux), *M. Kohlrausch laisse arbitraire la valeur de ces vitesses,* tandis que j'affirme que la conductibilité

([1]) F. Kohlrausch, *Wied. Ann.*, t. VI, 167 ; 1879.

limite du sel est égale à la conductibilité moléculaire du chlorure de potassium, c'est-à-dire, dans la terminologie de M. Kohlrausch, que *les vitesses des ions sont égales aux vitesses du chlore et du potassium*. Si l'on songe à la variété de fonction chimique des acides et des bases dont les sels obéissent à la loi des conductibilités moléculaires (du chlorure de potassium, à l'azotate de plomb et au sulfate de zinc, etc.), il n'y a aucune raison *a priori* pour qu'il en soit ainsi, quand on adopte les vues de M. Kohlrausch, et c'est cependant ce que l'expérience a toujours confirmé.

Ces réserves établies, je passe à l'analyse du Mémoire de M. Ostwald.

2. M. Ostwald avait cru pouvoir affirmer précédemment que tous les acides monobasiques forts en dissolution aqueuse très étendue possèdent à la limite la même conductibilité moléculaire.

Cette loi ne lui semble plus aujourd'hui pouvoir être considérée comme rigoureuse. Si elle s'applique très approximativement aux acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique, chlorique et perchlorique, elle ne s'applique pas aux acides organiques monobasiques dérivés de l'acide sulfurique. En revanche, l'accroissement de conductibilité moléculaire, en passant d'une concentration m de $\frac{1}{32}$ à $\frac{1}{1024}$, plus ou moins variable d'un acide à un autre, possède à peu près la même valeur moyenne pour les acides forts ci-dessus désignés et les acides monobasiques dérivés de l'acide sulfurique. Dans les Tableaux suivants, les conductibilités μ sont données en unités mercurielles pour une température qui n'est pas indiquée, mais qui est probablement celle de 18°, conformément aux conventions de M. Kohlrausch; elles se rapportent à $m = \frac{1}{1024}$, et l'on y a joint l'accroissement a de conductibilité moléculaire de $m = \frac{1}{32}$ à $\frac{1}{1024}$.

Nom de l'acide.	Formule.	μ.	a.
Chlorhydrique	HCl	401,3	34,0
Bromhydrique	HBr	403,0	36,1
Iodhydrique	HI	400,0	34,3
Azotique	$AzHO^3$	390,8	27,6
Chlorique................	$ClHO^3$	384,8	29,4
Perchlorique.............	$ClHO^4$	395,5	34,3
	Moyennes........	396,0	32,62

Nom de l'acide.	Formule.	μ.	a.
Méthylsulfurique.........	CH^4H, SO^3	368,1	23,1
Éthylsulfurique...........	C^2H^6O, SO^3	367,4	26,5
Propylsulfurique..........	C^3H^8O, SO^3	359,9	26,1
Isobutylsulfurique........	$C^4H^{10}O, SO^3$	354,8	26,4
Benzolsulfurique.........	C^6H^6, SO^3	358,6	32,6
m Nitrobenzolsulfurique...	$C^6H^5(AzO^2)SO^3$	355,6	29,6
Picrique.................	$C^6H^3(AzO^2)^3O$	360,5	42,9
Naphtalinsulfurique.......	$C^{10}H^8SO^3$	351,7	32,8
Pseudocumolsulfurique...	$C^9H^{12}SO^3$	352,6	33,1
	Moyennes........	358,5	30,8

Tous ces acides s'équivalent pour la vitesse de leur action catalytique sur le méthylacétate et sur le sucre de canne. Il n'y a donc pas de proportionnalité entre la vitesse de la réaction chimique et la conductibilité, ainsi que quelques savants avaient été portés à le supposer.

La loi de M. Kohlrausch est applicable aux sels de potasse, de soude et de lithine de tous ces acides. En faisant le calcul pour $m = \frac{1}{32}$, M. Ostwald trouve les constantes spécifiques suivantes caractéristiques des ions correspondants, à ce degré de dilution :

Dilution $m = \frac{1}{32}$.

Ions électronégatifs (¹).		*Ions électropositifs.*	
Cl..............	62,1	K.............	62,1
Br..............	63,5	Na............	42,1
I...............	63,3	Li............	32,4
AzO^3...........	55,1		
ClO^3...........	50,4		
ClO^4...........	58,6		
CH^3OSO^3.......	37,5		
$C^2H^5OSO^3$......	35,1		
$C^3H^7OSO^3$......	28,9		
$C^4H^9OSO^3$......	25,1		
$C^6H^5SO^3$........	27,0		
$C^6H^4(AzO^2)SO^3$.	24,7		
$C^6H^2(AzO^2)^3O$..	24,5		
$C^{10}H^7AzO^3$......	23,7		
$C^9H^{11}SO^3$.......	20,7		

(¹) Il faut bien se garder de confondre ces conductibilités des ions avec la conductibilité de l'acide ou de la base libres. Ainsi la conductibilité de l'acide chlorhydrique à la dilution moléculaire de $\frac{1}{32}$ est 367,3 au lieu de 62,1, etc.

Pour trouver la conductibilité que présente à la dilution moléculaire de $\frac{1}{32}$ un sel quelconque des ions compris dans le tableau, il suffit d'ajouter les coefficients relatifs à ces deux ions. Ainsi la conductibilité du chlorure de sodium sera 94,5, celle du chlorate de potasse 112,5, celle du benzolsulfate de lithine 59,4, etc. Tous ces nombres sont fort voisins des valeurs des conductibilités directement mesurées.

3. Les acides monobasiques faibles, à peu près isolants à l'état de pureté, augmentent rapidement de conductibilité avec la dilution. La limite de leur conductibilité pour une dilution infinie est donc incertaine et difficile à fixer, par suite des impuretés qu'apporte avec elle l'eau distillée.

Les sels alcalins de ces acides sont moins conducteurs que les sels précédents. Le Tableau suivant donne la conductibilité μ de leurs sels de soude à la dilution $m = \frac{1}{1024}$ et l'accroissement a de $m = \frac{1}{32}$ à $m = \frac{1}{1024}$.

Sels de soude.	μ.	a.
Formiate	98,9	13,1
Acétate	84,9	11,3
Propionate	80,4	11,0
Butyrate	76,3	10,1
Isobutyrate	79,0	13,0
Valérianate	75,8	11,3
Trichloracétate	80,7	10,7
Lactate	81,1	11,7
Méthylglycolate	81,6	11,6
Éthylglycolate	78,6	11,4
Éthyllactate	75,1	10,9
Oxyisobutyrate	79,4	11,7
Acétamidobenzoate	74,1	11,7
Succinotoluidate	69,9	10,1
	Moyenne	11,4

La conductibilité est d'autant moindre que la molécule de l'acide est plus compliquée; en revanche, l'accroissement de conductibilité, de $m = \frac{1}{32}$ à $\frac{1}{1024}$, est très sensiblement constant : il diffère à peine de la moyenne 11,7 que fournissent les acides forts sulfodérivés, mais se trouve très notablement inférieur à la moyenne

15,1 correspondant aux acides forts du premier groupe (chlorhydrique à perchlorique).

Si l'on passe des sels de soude aux sels de potasse ou de lithine des mêmes acides faibles, on retrouve sensiblement la différence caractéristique fournie par les acides forts. L'excès de conductibilité des sels de potasse sur les sels de soude à toutes les dilutions est en moyenne 20,5 pour les acides faibles, au lieu de 19,5 pour les acides forts; l'excès des sels de soude sur les sels de lithine 10,9 au lieu de 9.

4. Les sels des acides bibasiques sont caractérisés par un accroissement de conductibilité à peu près double, en passant de $m = \frac{1}{32}$ à $\frac{1}{1024}$. On considère, bien entendu, NaO, SO^3 comme l'équivalent du sulfate neutre de soude, etc.

Sels de soude.	μ.	*a*.
Sulfate	120,5	25,4
Oxalate	115,4	22,4
Pyrotartrate	96,9	18,9
Séléniate	115,2	22,5
Hyposulfate	132,4	23,7
Méthylèndisulfate	117,5	24,8
Citracinate	96,6	18,9
Malonate	105,0	20,6
Tartrate	102,4	22,6
Moyenne		22,2

Les sels des acides polybasiques présentent un accroissement encore plus fort.

Sels de soude.	μ.	*a*.
Citrate	108,2	27,7
Aconitate	109,6	27,8

Le chlorure et le sulfate de magnésium, métal bivalent, donnent :

Sels de magnésium.	μ.	*a*.
Chlorure	119,7	22,6
Sulfate	113,0	45,5

c'est-à-dire que le chlorure d'un métal bivalent fournit le même accroissement *a* que le sulfate d'un métal monovalent, et le sulfate de magnésie un accroissement double.

M. Ostwald conclut de là que l'accroissement de conductibilité a ou, ce qui revient au même, $\frac{d\mu}{dv}$ (en désignant par a le volume dans lequel est dissous un équivalent), est de la forme $kn_1 n_2$; n_1 est la valence de l'acide et n_2 celle de la base.

L'auteur réserve ses conclusions en ce qui concerne la conductibilité moléculaire limite (maximum) des acides dont il n'a étudié que les sels.

E. Bouty.

P. WALDEN. — Ueber die Bestimmung der Molekulargrössen von Salzen aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen (Évaluation de la valeur moléculaire des sels, d'après la conductibilité électrique de leurs dissolutions aqueuses); *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. I, p. 529-550, et t. II, p. 49-78; 1887-88.

Ce Mémoire est pour ainsi dire la continuation du Mémoire de M. Ostwald. L'auteur s'attache à prouver que l'accroissement a de la conductibilité μ en passant de la $m = \frac{1}{32}$ à $m = \frac{1}{1024}$ est de la forme

$$a = kn_1 n_2, \tag{1}$$

où n_1 est le degré de basicité de l'acide et n_2 le degré de la base. A cet effet, M. Walden étudie d'abord les sels de magnésie ($n_2 = 2$) des acides monobasiques, bibasiques ou polybasiques.

Sels de magnésie.

Acides monobasiques.

Nature du sel.	$\mu(m = \frac{1}{1024})$.	a.
Chlorure	119,2	18,0
Bromure	120,2	18,0
Picrate	78,6	16,2
Nitrate	117,5	19,7
Benzolsulfate	81,5	15,0
Formiate	97,7	17,2
Acétate	84,2	17,3
Propionate	81,1	17,5
Butyrate	78,6	17,2
Isobutyrate	77,8	16,2
Valérianate	77,0	16,9
Cacodylate	75,6	20,1

Moyenne de a ... $17,44 = 8,72 \times 2$

Acides bibasiques.

Sulfate	109,3	41,0
Séléniate	105,4	37,3
Chromate	111,3	35,9
Thionate	126,5	38,5
Platinocyanure	148,3	36,1
Malonate	85,2	50,2
Malate	88,2	43,2
Tartrate	89,7	38,3
Succinate	92,7	33,3
Fumarate	100,1	32,7
Maléate	92,2	38,7
Mésaconate	93,7	30,7
Itaconate	92,3	36,5
α Nitrophtalate	86,8	34,7

Moyenne de a ..... $36,93 = 9,23 \times 4$

Acides tribasiques.

Citrate	31,9	11,9
Aconitate	61,5	23,5

Acide tétrabasique.

Ferrocyanure	144,2	54,0

Moyenne de a .... $6,75 \times 8$

Conformément à la remarque de M. Ostwald, les moyennes 17,44 et 36,93 relatives aux sels de magnésie des acides monobasiques ou bibasiques sont de l'ordre de grandeur du double des nombres 11,4 et 22,2 relatifs aux sels de soude correspondants. Mais les sels des acides tribasiques présentent une exception remarquable. Ils fournissent des valeurs de a tout à fait en dehors des prévisions.

Les sels des acides bibasiques et des bases triacides ont donné :

	μ.	a.
Sulfate d'alumine	100,3	52,2
Sulfate de sesquioxyde de chrome	119,8	56,8

Moyenne .... $54,5 = 9,08 \times 6$.

M. Walden estime que l'ensemble de ces résultats vérifie suf-

fisamment la formule (8) pour qu'on puisse désormais discuter le degré de basicité d'un acide ou de polyacidité d'une base, en étudiant la variation de la conductibilité de ses sels avec la dilution.

Par exemple, les sels suivants donnent pour μ et a :

	μ.	a.
Hyposulfate de baryte...............	130,5	45,2
Hypophosphite de baryte.............	97,3	18,6

Sachant que la baryte est diacide, comme la magnésie, M. Walden en conclut qu'il faut considérer l'acide hyposulfurique comme bibasique, l'acide hypophosphoreux comme monobasique.

De même le phosphate monosodique donne $\mu = 80,5$, $a = 10,7$. La soude étant monoacide, il s'ensuit que l'acide phosphorique est monobasique dans le phosphate monosodique.

M. Walden étudie ainsi les arséniates, les phosphates, les fluorures, les iodates, les périodates acides, les chromates, les platino- et platinicyanures et les platinochlorures, non sans rencontrer des anomalies et des difficultés nombreuses. Dans bien des cas, la marche des accroissements de conductibilité avec la dilution est anomale, et la décomposition des sels par l'eau évidente. Je n'insisterai pas sur toute cette partie du Mémoire de M. Walden, d'un intérêt plus exclusivement chimique. Peut-être la lecture approfondie du Mémoire laissera-t-elle aux physiciens cette impression, qu'il ne faut pas trop se hâter de généraliser sans autre examen les remarques faites sur le cas relativement simple des acides organiques, pour les transporter dans le domaine de la Chimie minérale.

M. Walden ne se livre à aucun calcul numérique relatif à la décomposition des sels par l'eau. E. Bouty.

Sv. ARRHENIUS. — Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. (Sur la dissociation des corps dissous dans l'eau). *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. I, p. 631-649; 1887.

Dans un Mémoire présenté à l'Académie suédoise des Sciences (¹),

(¹) *Une propriété générale de la matière diluée* (*Sv. Vet.-Ak. Handlingar*, t. XXI, n° 17, 1886 et *Archives néerlandaises*, 1885).

M. Van t'Hoff a démontré la proposition suivante, qui généralise la loi d'Avogadro :

La pression que possède un gaz à une température donnée et pour un nombre donné de molécules dans l'unité de volume est égale à la pression osmotique que, dans les mêmes conditions, exercent la plupart des corps en dissolution dans un liquide quelconque.

Un certain nombre de dissolutions ne rentrent pas dans cet énoncé. Quand cette circonstance se présente pour un gaz, on admet qu'il est en état de dissociation. L'exemple le plus connu est celui que le chlore, le brome et l'iode nous offrent à des températures très élevées. Ne pourrait-on pas expliquer de la même manière les exceptions à la loi de M. Van t'Hoff? Telle est la question que M. Arrhenius se propose de résoudre.

L'auteur admet, avec Clausius, qu'on ne peut se rendre compte des phénomènes électrolytiques, si l'on n'admet qu'une partie, tout au moins, des molécules de l'électrolyte se trouve dissociée dans la liqueur, à l'état d'ions séparés, dont les mouvements sont indépendants. D'autre part, d'après la théorie cinétique des corps, la pression osmotique est due aux chocs des molécules contre les parois des vases; et, si une molécule est dissociée, la pression correspondante est la somme des pressions qu'exerceraient les ions séparés. Si donc l'on pouvait déterminer dans quelle proportion un électrolyte est dissocié, on pourrait savoir de combien la pression osmotique doit être augmentée par le fait de cette dissociation.

Dans un travail antérieur, M. Arrhenius a considéré un électrolyte quelconque comme constitué par un mélange de molécules actives et inactives, dont les premières seules prennent part au transport de l'électricité. S'écartant en quelques points de sa conception primitive ([1]), il considère les molécules actives comme *complètement dissociées* et, au lieu d'admettre *a priori* (comme il l'avait fait d'abord) que toutes les molécules électrolytiques possèdent la même conductibilité dans les dissolutions très étendues, il se borne aujourd'hui à supposer qu'elles sont toutes actives, c'est-à-dire que la dissociation est toujours complète

---

([1]) Voir *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 433.

dans les liqueurs très étendues. Cette hypothèse sert de base à tout ce qui suit. Elle est évidemment arbitraire et ne peut se justifier que par la vérification de ses conséquences.

. Soient m le nombre des molécules inactives ou non dissociées, n le nombre des molécules actives ou dissociées. Désignons par i le rapport de la pression osmotique du corps considéré à la pression osmotique normale correspondant à une dissociation nulle. Soit enfin K le nombre de molécules distinctes produites par la dissociation d'une molécule (K = 2 pour K Cl; K = 3 pour Ba Cl^2 ou K^2SO^4). On a

$$(1) \qquad i = \frac{m + Kn}{m + n} = 1 + (K - 1)\frac{n}{m + n} = 1 + (K - 1)\alpha,$$

$\alpha = \frac{n}{m+n}$ est ce que M. Arrhenius appelle le *coefficient d'activité*.

D'après l'hypothèse de M. Arrhenius, le coefficient d'activité est toujours égal à 1 à la limite de dilution. Si l'on compare donc les conductibilités d'une dissolution électrolytique : 1° pour une dilution m donnée, mais assez grande pour que les variations du frottement intérieur n'interviennent plus; 2° pour une dilution infinie, le rapport de ces deux conductibilités donne la valeur de α pour la dilution m. On trouve ainsi que, pour les dilutions auxquelles ont opéré M. Raoult dans ses recherches sur la congélation des dissolutions salines et M. Van t'Hoff dans ses travaux sur la pression osmotique (sans doute $1^{éq}$ par litre), la proportion dans laquelle le chlorure de potassium est dissocié est 0,86; tandis que le sulfate de potasse n'est dissocié qu'aux $\frac{67}{100}$, le sulfate de cuivre aux $\frac{35}{100}$.

Pour bien comprendre la pensée de M. Arrhenius, rappelons qu'il ne s'agit pas ici d'une dissociation *en acide et base libres*, parfaitement incompatible avec ce que nous apprend la mesure des conductibilités, mais d'une dissociation *en ions séparés* (K et Cl, K, K et SO^4 par exemple et non KOH et ClH ou 2(KOH) et H^2SO^4). La décomposition d'un sel par l'eau, avec acide libre ou sels basiques, est un phénomène tout à fait en dehors du précédent, et qui, quand il se produit, se manifeste par des variations spéciales de la conductibilité, dont il n'est pas tenu compte dans le travail actuel.

Connaissant α par les mesures de conductibilité, on calculera i

par la formule (1). On peut aussi calculer i en s'appuyant sur les recherches de M. Raoult, d'après une méthode indiquée par M. Van t'Hoff. Les résultats de ce double calcul sont contenus dans les Tableaux suivants, sous les rubriques i_1 et i_2 :

1. *Corps isolants.*

Substances.	Formules.	α.	i_1.	i_2.
Alcool méthylique	CH^3OH	0,00	0,94	1,00
Alcool éthylique	C^2H^5OH	0,00	0,94	1,00
Alcool butylique	C^4H^9OH	0,00	0,93	1,00
Glycérine	$C^3H^5(OH)^3$	0,00	0,92	1,00
Mannite	$C^6H^{14}O^6$	0,00	0,97	1,00
Sucre interverti	$C^6H^{12}O^6$	0,00	1,04	1,00
Sucre de canne	$C^{12}H^{22}O^{11}$	0,00	1,00	1,00
Phénol	C^6H^5OH	0,00	0,84	1,00
Acétone	C^3H^6O	0,00	0,92	1,00
Éther éthylique	$(C^2H^5)^2O$	0,00	0,90	1,00
Acétate d'éthylène	$C^4H^8O^2$	0,00	0,96	1,00
Acétamide	$C^2H^3OAzH^2$	0,00	0,96	1,00

2. *Bases.*

Substances.	Formules.	α.	i_1.	i_2.
Baryte	$Ba(OH)^2$	0,84	2,69	2,67
Strontiane	$Sr(OH)^2$	0,86	2,61	2,72
Chaux	$Ca(OH)^2$	0,80	2,59	2,59
Lithine	$LiOH$	0,83	2,02	1,83
Soude	$NaOH$	0,88	1,96	1,88
Potasse	KOH	0,93	1,91	1,93
Oxyde de thallium	$TlOH$	0,90	1,79	1,90
Hydrate de tétraméthylammonium	$(CH^3)^4AzOH$	»	1,99	»
Hydrate de tétréthylammonium	$(C^2H^5)^4AzOH$	0,92	»	1,92
Ammoniaque	AzH^3	0,01	1,03	1,01
Méthylamine	CH^3AzH^2	0,03	1,00	1,03
Triméthylamine	$(CH^3)^3Az$	0,03	1,09	1,03
Éthylamine	$C^2H^5AzH^2$	0,04	1,00	1,04
Propylamine	$C^3H^7AzH^2$	0,00	0,83	1,00

3. *Acides.*

Substances.	Formules.	α.	i_1.	i_2.
Chlorhydrique	HCl	0,90	1,98	1,90
Bromhydrique	HBr	0,94	2,03	1,94
Iodhydrique	HI	0,96	2,03	1,96
Hydrofluosilicique	H^2SiFl^6	0,75	2,46	1,75
Azotique	$HAzO^3$	0,92	1,94	1,92

Substances.	Formules.	α.	i_1.	i_2.
Chlorique	$HClO^3$	0,91	1,97	1,91
Perchlorique	$HClO^4$	0,94	2,09	1,94
Sulfurique	H^2SO^4	0,60	2,06	2,19
Phosphorique	H^3PhO^4	**0,08**	**2,32**	**1,24**
Sulfureux	H^2SO^3	0,14	1,03	1,28
Sulfhydrique	H^2S	0,00	1,04	1,00
Iodique	HIO^3	**0,73**	**1,30**	**1,73**
Phosphoreux	$Ph(OH)^3$	0,46	1,29	1,46
Borique	$B(OH)^3$	0,00	1,11	1,00
Cyanhydrique	HCAz	0,00	1,05	1,00
Formique	HCOOH	0,03	1,04	1,03
Acétique	CH^3COOH	0,01	1,01	1,01
Butyrique	C^3H^7COOH	0,01	1,01	1,01
Oxalique	$(COOH)^2$	0,25	1,25	1,49
Tartrique	$C^4H^6O^6$	0,06	1,05	1,11
Malique	$C^4H^6O^5$	0,04	1,08	1,07
Lactique	$C^3H^6O^3$	0,03	1,01	1,03

4. *Sels.*

Chlorure de potassium	KCl	0,86	1,82	1,86
Chlorure de sodium	NaCl	0,82	1,90	1,82
Chlorure de lithium	LiCl	0,75	1,99	1,75
Chlorure d'ammonium	AzH^4Cl	0,84	1,88	1,84
Iodure de potassium	KI	0,92	1,90	1,92
Bromure de potassium	KBr	0,92	1,90	1,92
Cyanure de potassium	KCAz	0,88	1,74	1,88
Azotate de potassium	$KAzO^3$	0,81	1,67	1,81
Azotate de soude	$NaAzO^3$	0,82	1,82	1,82
Azotate d'ammoniaque	AzH^3AzO^2	0,81	1,73	1,81
Acétate de potasse	$KC^2H^3O^2$	0,83	1,86	1,83
Acétate de soude	$NaC^2H^3O^2$	0,79	1,73	1,79
Formiate de potasse	$KCHO^2$	0,83	1,90	1,83
Azotate d'argent	$AgAzO^3$	0,86	1,60	1,86
Chlorate de potasse	$KClO^3$	0,83	1,78	1,83
Carbonate de potasse	K^2CO^3	0,69	2,26	2,38
Carbonate de soude	Na^2CO^3	0,61	2,18	2,22
Sulfate de potasse	K^2SO^4	0,67	2,11	2,33
Sulfate de soude	Na^2SO^4	0,62	1,91	2,24
Sulfate d'ammoniaque	$(AzH^4)^2SO^4$	0,59	2,00	2,17
Oxalate de potasse	$K^2C^2O^4$	0,66	2,43	2,32
Chlorure de baryum	$BaCl^2$	0,77	2,63	2,54
Chlorure de strontium	$SrCl^2$	0,75	2,76	2,50
Chlorure de calcium	$CaCl^2$	0,75	2,70	2,50
Chlorure de cuivre	$CuCl^2$	»	2,58	»

Substances.	Formules.	α.	i_1.	i_2.
Chlorure de zinc.........	$ZnCl^2$	0,70	»	2,40
Azotate de baryte........	$Ba(AzO^3)^2$	0,57	2,19	2,13
Azotate de strontium.....	$Sr(AzO^3)^2$	0,62	2,23	2,23
Azotate de chaux........	$Ca(AzO^3)^2$	0,67	2,02	2,33
Azotate de plomb........	$Pb(AzO^3)^2$	0,54	2,02	2,08
Sulfate de magnésie......	$MgSO^4$	**0,40**	**1,04**	**1,40**
Sulfate de fer............	$FeSO^4$	**0,35**	**1,00**	**1,35**
Sulfate de cuivre........	$CuSO^4$	**0,35**	**0,97**	**1,35**
Sulfate de zinc..........	$ZnSO^4$	**0,38**	**0,98**	**1,38**
Acétate de cuivre........	$Cu(C^2H^3O^2)^2$	0,33	1,68	1,66
Chlorure de magnésium ..	$MgCl^2$	0,70	2,64	2,40
Chlorure de mercure.....	$HgCl^2$	0,03	1,11	1,05
Iodure de cadmium......	CdI^2	**0,28**	**0,94**	**1,56**
Azotate de cadmium......	$Cd(AzO^3)^2$	0,73	2,32	2,46
Sulfate de cadmium......	$CdSO^4$	**0,35**	**0,75**	**1,35**

Un certain nombre de corps fournissent des valeurs de i_1 et i_2 très différentes et en général dans un sens tel que i_2 est trop fort. On a souligné ces nombres dès que l'écart $\frac{i_2 - i_1}{i_1}$ dépasse $\pm 0,25$. De tels écarts correspondent, d'après l'auteur, soit à une décomposition exercée par l'eau dans le sens ci-dessus indiqué, soit à la présence, dans les dissolutions concentrées, de molécules doubles qui se transforment en molécules simples dans les dissolutions étendues. Ce dernier cas, auquel M. Arrhenius semblait précédemment attacher une grande généralité ([1]), est actuellement restreint par lui à l'explication des anomalies que présentent dans le Tableau ci-dessus des sels tels que les sulfates de magnésie, de fer, de cuivre, de zinc et de cadmium.

Les acides et les bases fortes, ainsi que leurs sels, seraient, d'après ce qui précède, à un état de dissociation très avancé dans leurs dissolutions de concentration moyenne; α varie seulement de 0,80 à 0,92 pour les bases alcalines ou terreuses (sauf l'ammoniaque et les ammoniaques composées); de 0,90 à 0,94 pour les acides monobasiques forts; de 0,75 à 0,86 pour la plupart des sels alcalins ou alcalino-terreux. Il en résulte qu'en passant d'un sel à un autre de même acide ou de même base, la dissociation varie peu, et par suite on commet une erreur médiocre, en admettant

([1]) Voir *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 434.

qu'elle ne varie pas. De là, la possibilité, constatée d'abord par M. Kohlrausch, de représenter la conductibilité de ces sels en dissolution étendue comme la somme de deux conductibilités caractéristiques des deux ions; ce qui n'est plus possible si l'on veut comparer des sels à un état de dissociation très différent.

On retrouve la propriété additive manifestée par l'étude des conductibilités dans l'étude des chaleurs de neutralisation, des volumes spécifiques et des poids spécifiques, des indices de réfraction spécifiques, des abaissements des points de congélation des dissolutions étendues, et d'un certain nombre de propriétés connexes. Elle est soumise aux mêmes restrictions que dans le cas des conductibilités. E. Bouty.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Annales de Chimie et de Physique.

6e série, t. XIII; mars 1888.

Berthelot et Recoura. — *Sur la mesure des chaleurs de combustion*, p. 289.

Engel. — *Sur la solubilité des sels en présence des acides, des bases et des sels.* Deuxième Mémoire : *Sur la loi de M. Schlœsing relative à la solution des carbonates à la faveur de l'acide carbonique*, p. 344. Troisième Mémoire : *Solubilité des chlorures en présence de l'acide chlorhydrique*, p. 370.

Th. Andrews. — *Sur les propriétés de la matière à l'état gazeux et à l'état liquide, dans diverses conditions de température et de pression*, p. 411.

TABLE DES MATIÈRES.

AVRIL 1888.

13791 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

JOURNAL
DE PHYSIQUE
THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY. A. CORNU, E. MASCART. A. POTIER.

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLUARD, ANDRÉ, ANGOT, BAILLAUD, H. BECQUEREL, BENOIT, BERTHELOT.
BERTRAND, BICHAT, BLONDLOT, BOURBOUZE.
BOUTAN, BRANLY, BRILLOUIN, BRISSE, CAILLETET, CASPARI.
CHAUTARD, CROVA, DAGUENET, DAMIEN, DECHARME, DEPREZ, DUFET,
DUHEM, DUTER, ÉLIE, FERNET, FOUSSEREAU, GARIEL, GERNEZ, GOUY, GRÉHANT.
GUÉBHARD, GRIPON, JOUBERT, KROUCHKOLL, LEDUC, LEMOINE, LESPIAULT.
LIPPMANN, J. MACÉ DE LÉPINAY, MALLARD, MAREY, MARIÉ-DAVY, MAURAT.
MERCADIER, MOUTIER, NEYRENEUF, PELLAT, RAYET, RÉSAL, RIVIÈRE,
DE ROMILLY, SARRAU, SEBERT, VIOLLE, WOLF.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VII. — MAI 1888.

PARIS,
AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,
40, RUE D'ULM, 40.

les réclamations doivent être adressées à M. **Brisse**, 55, rue de Bécon, à Courbevoie (Seine).

Par application de la loi du 7 avril 1879, tous les bureaux de poste de France, d'Algérie, de Belgique, de Danemark, de Hollande, d'Italie, de Norvège, de Portugal, de Suède et de Suisse sont autorisés à recevoir les abonnements. Nos lecteurs n'ont qu'à verser la somme de 15 francs au nom de M. Ch. Brisse, *Administrateur du Journal*, rue de Bécon, n° 55, à Courbevoie (Seine). Ils n'ont ni lettre ni mandat à envoyer, ni aucuns frais supplémentaires.

Le *Journal de Physique théorique et appliquée* paraît chaque mois et forme par an un volume grand in-8 de 36 feuilles, avec figures dans le texte. Les seize premiers volumes, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887 se vendent séparément.. 15 fr.

Les abonnements sont annuels et partent de janvier.

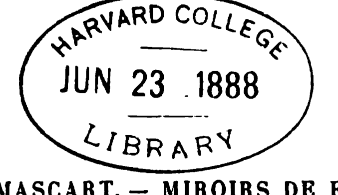
Prix pour un an (12 numéros) :

Paris et pays faisant partie de l'Union postale..................	15 fr.
Autres pays..	17

On s'abonne dans tous les bureaux de poste, au nom de M. Ch. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

Tout ce qui concerne la rédaction doit être adressé à M. **Bouty, rue du Val-de-Grâce, 9.**

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé à **M. Brisse, rue** de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).



SUR L'EXPÉRIENCE DES TROIS MIROIRS DE FRESNEL;

PAR M. MASCART.

1. On connaît l'expérience célèbre des *trois miroirs* par laquelle Fresnel (¹) a démontré directement le changement de phase qui se produit dans la réflexion de la lumière.

Avant d'examiner cette disposition un peu complexe, nous ferons remarquer d'abord qu'il est possible avec un seul miroir de produire des interférences entre le faisceau direct des rayons émanés d'une source et le faisceau réfléchi.

La source S (*fig.* 1) étant à une distance d, très petite, du plan d'un miroir M, l'image S′ est symétrique et à la distance $SS' = 2d$ de la source. Le faisceau réfléchi sur le miroir forme un cône A′S′B′ limité par le contour de la surface et se trouve superposé au faisceau ASB qui provient directement de la source. Il peut donc y avoir interférence dans la partie commune; mais la frange centrale doit se trouver dans le plan de symétrie OC de deux sources S et S′, qui n'est autre que le plan de la surface et qui est situé en dehors de la partie commune des faisceaux.

On n'aperçoit en effet les franges d'interférence que dans le voisinage de l'arête I du miroir où le faisceau réfléchi est le plus rapproché du plan de symétrie; la moitié seulement du système est visible et la frange centrale est noyée dans les bandes de diffraction, de sorte qu'il est difficile d'en reconnaître le caractère.

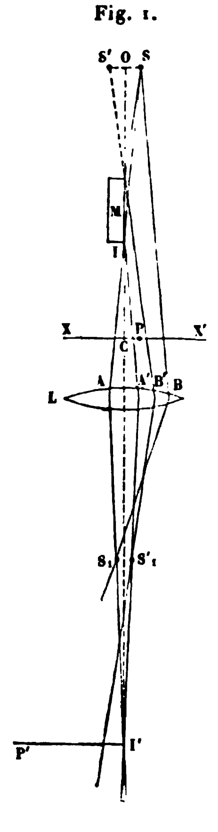
Pour amener le milieu des franges en un point P dans la région commune sur le plan XX′, il suffit d'établir un retard sur l'un des faisceaux en interposant une lame réfringente mince sur le trajet de rayon direct. On rendra cette opération plus facile en recevant la lumière sur une lentille convergente L, de longueur focale convenable, qui donne deux images réelles S_1 et S'_1 des sources S et S′.

Les faisceaux réfractés se touchent au foyer conjugué I′ de l'arête I, et la frange centrale du système situé dans le plan I′P′ se trouve en ce point mêlée à des bandes de diffraction. Une lame mince de mica capable de produire un déplacement de trois ou

(¹) FRESNEL, *Œuvres*, t. I, p. 703.

quatre franges étant interposée sur l'image S_1, le système sera reporté vers la gauche et l'on pourra constater facilement que la frange centrale est *noire*. La vibration réfléchie a donc changé de signe sur le miroir.

Fig. 1.



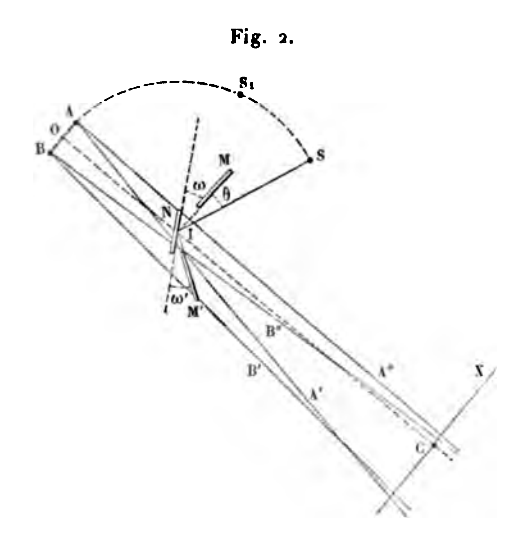
Toutefois on ne peut ainsi opérer que sous l'incidence rasante, et l'intervention d'une lame réfringente produit un retard inégal de systèmes relatifs aux différentes couleurs qui peut changer l'apparence de la frange centrale.

2. La disposition imaginée par Fresnel permet de choisir à volonté les angles d'incidence et d'obtenir un système complet de franges dans la région commune aux deux faisceaux.

Supposons que les plans des trois miroirs M, M' et N (*fig.* 2) passent par une même droite I et prenons pour plan de figure le

plan normal à l'arête commune qui passe par la source S; soient ω et ω' les angles des miroirs extrêmes M et M' avec le miroir intermédiaire N, θ l'angle que fait avec le premier miroir M le rayon SI qui tombe sur l'arête commune.

Fig. 2.



D'après les propriétés de la réflexion, le rayon réfléchi sur le miroir intermédiaire N a tourné de l'angle $2(\omega + \theta)$ et son image virtuelle A, étant symétrique de la source S par rapport au miroir N, est sur une circonférence de rayon $SI = a$ ayant pour centre le point I. Si les miroirs M et M' sont prolongés jusqu'à l'arête, le rayon réfléchi sur le premier a tourné de l'angle 2θ et fait avec le miroir M' l'angle $(\omega' + \omega - \theta)$; la rotation qu'il éprouve à la seconde réflexion étant $2(\omega' + \omega - \theta)$, sa rotation totale est $2(\omega' + \omega)$, et l'image virtuelle B, qui est symétrique par rapport au miroir M' de l'image S_1 fournie par le miroir M, est située sur la même circonférence.

L'angle des images A et B vues du point I est

$$2(\omega' + \omega) - 2(\omega + \theta) = 2(\omega' - \theta).$$

Pour que les images A et B soient très voisines, il faut donc que les angles ω' et θ soient très peu différents. En posant $\omega' - \theta = \beta$, on a

$$AB = 2a \sin\beta;$$

l'appareil se comporte comme deux miroirs dont l'angle serait égal à β.

Remarquons cependant que, le miroir intermédiaire N ne pouvant être caché par les miroirs extrêmes, les faisceaux interférents A'AA" et B'BB" ne sont pas symétriques par rapport au plan OIC perpendiculaire au milieu O de la distance des deux images, qui passe par l'arête commune. Les franges qui se produisent dans un plan CX sont symétriques par rapport au point C; la frange centrale se trouvera donc sur le côté et même en dehors de la région commune. Pour la ramener au milieu de cette région, il faut augmenter le chemin des rayons doublement réfléchis, ou diminuer celui des rayons qui correspondent au miroir intermédiaire, c'est-à-dire *avancer* ce miroir N à l'aide d'une vis micrométrique qui le déplace parallèlement à lui-même.

Fresnel faisait $\omega' = \omega$; dans ce cas, le miroir M doit être à peu près bissecteur de l'angle des rayons incidents avec le miroir N, les rayons réfléchis sur le premier miroir M sont sensiblement parallèles au second et font le même angle θ avec le miroir M'. Il a réalisé l'expérience sous diverses inclinaisons, en donnant successivement à l'angle ω les valeurs 7°30', 15°, 20°, 25°, 27°30', 30°, 35°, 40° (le maximum de cet angle est évidemment de 45° puisqu'alors les rayons seraient normaux au miroir intermédiaire) et il a toujours vu le milieu du groupe de franges occupé par une bande noire.

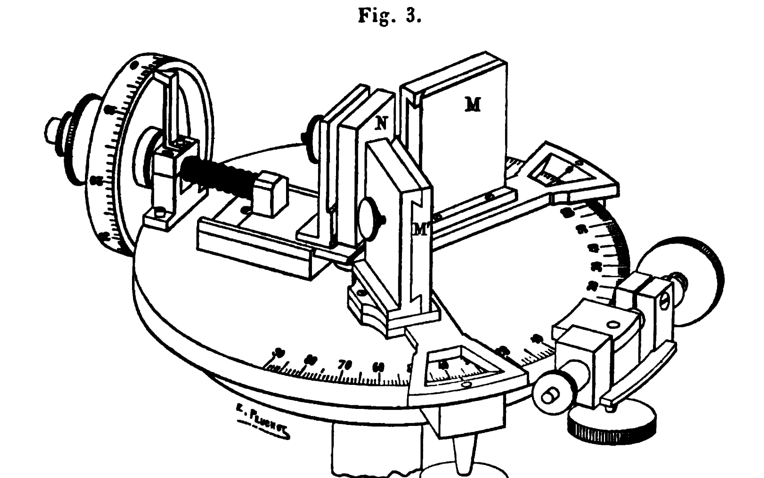
3. Fresnel disposait ses miroirs d'après une épure en laissant l'un d'eux mobile par une vis micrométrique; il a remarqué aussi que l'on doit, à mesure que l'angle ω augmente, rapprocher les miroirs extrêmes de l'arête I, afin que le faisceau général utilisé n'ait pas une ouverture angulaire trop grande, auquel cas les vibrations aux différents points d'une même onde ne seraient plus absolument concordantes.

On peut répéter l'expérience très facilement à l'aide de l'appareil suivant (*fig.* 3) construit par M. Pellin. Les miroirs extrêmes M et M' sont fixés à des bras mobiles qui tournent autour d'un axe I sur une plate-forme divisée; ils peuvent glisser dans des coulisses qui permettent de les rapprocher de l'axe. Le miroir intermédiaire N est monté sur la plate-forme et commandé par une vis micro-

métrique qui le déplace parallèlement à lui-même; une vis de rappel permet de le faire basculer autour d'un axe horizontal.

On met d'abord les miroirs M et M' dans le plan du miroir N, en faisant basculer le dernier de manière qu'il soit parallèle à l'intersection des deux autres; on tourne ensuite les deux premiers d'angles arbitraires ω et ω', et l'on vise une fente S. On oriente la fente et l'on achève le réglage de façon que les images A et B soient

Fig. 3.



exactement parallèles et à la même hauteur. Pour placer ces images à la distance convenable, on fait tourner l'ensemble des trois miroirs par la plate-forme elle-même; l'image B de double réflexion reste immobile pendant cette opération, puisque la rotation $2(\omega' + \omega)$ du rayon ne dépend que de l'angle des miroirs extrêmes, et l'autre se déplace. On fait en sorte que l'œil placé dans le plan CX d'observation voie en même temps les deux images sous un angle d'une dizaine de minutes, ce qui correspond à peu près à 3^{mm} à la distance de 1^{m}, et les franges auront une largeur de $0^{mm},015$. On vise alors à la loupe le champ éclairé par le faisceau commun et, si les franges n'existent pas, il suffira de faire avancer lentement le miroir N par la vis micrométrique pour les voir apparaître.

L'emploi d'un miroir unique ou de trois miroirs présente

même un avantage particulier, c'est que les images sont *symétriques*, de sorte que la frange centrale a exactement la même position pour tous les groupes de points correspondants deux à deux. On peut ainsi obtenir un phénomène très pur avec une fente plus large que dans le cas des deux miroirs.

4. Le but de Fresnel était de vérifier certaines vues théoriques, qu'il ne tarda pas à abandonner lui-même, sur le mécanisme de la réflexion; mais son expérience reste la démonstration la plus directe du changement de signe que la réflexion imprime dans certains cas à la vibration de la lumière.

Comme il s'agit ici de savoir si la vibration ou, plus exactement, sa composante parallèle à une direction quelconque, éprouve un changement de signe, il est clair que les rayons doublement réfléchis n'ont pas été modifiés; car les deux réflexions se faisant sous le même angle, si la vibration change de signe dans la première, elle change également dans la seconde et reprend son état primitif. L'existence de la frange centrale noire montre donc que, pour le rayon réfléchi sur le miroir intermédiaire, la vibration a changé de signe par la réflexion.

L'expérience de Fresnel est parfaitement correcte quand on opère avec de la lumière naturelle; mais le phénomène observé pour certaines incidences correspond en réalité à la superposition de deux systèmes de franges d'intensités inégales et de caractères différents : il est donc utile de la compléter en faisant intervenir l'état de polarisation de la lumière primitive.

5. Quoique la théorie de la réflexion établie par Fresnel pour les corps isotropes repose sur certaines hypothèses plus ou moins contestables, les formules qui en résultent paraissent conformes à toutes les observations, si l'on met à part les corps très réfringents, comme le diamant, et quelques phénomènes secondaires qui se manifestent au voisinage de l'angle de polarisation.

Les formules de Fresnel ne sont d'ailleurs vérifiées par expérience que dans l'hypothèse où les vibrations de la lumière polarisée sont perpendiculaires au plan de polarisation.

En appelant i l'angle d'incidence de la lumière qui tombe sur la surface de séparation de deux milieux isotropes, r l'angle de

réfraction correspondant, et a ou b l'amplitude de la vibration primitive suivant qu'elle est normale au plan d'incidence ou située dans ce plan, l'amplitude de la vibration réfléchie est représentée par

$$a_1 = -a \frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} \quad \text{ou} \quad b_1 = -b \frac{\tang(i-r)}{\tang(i+r)}.$$

La différence de phase est nulle quand les vibrations incidente et réfléchie sont de même signe; le changement de signe de la vibration réfléchie équivaut à une perte de phase égale à π ou à un retard d'une demi-longueur d'onde.

Quand le milieu inférieur est le plus réfringent ($i > r$), il y a toujours changement de signe pour les vibrations normales au plan d'incidence. Pour les vibrations situées dans ce plan, les projections des amplitudes b et b_1 (*fig.* 4) sur la surface de séparation sont encore de signes contraires tant que $i+r < \frac{\pi}{2}$; mais ces vibrations se superposent si l'on rabat le rayon réfléchi IS_1 sur le prolongement IT du rayon incident SI; il n'y a donc pas de changement de signe pour l'observateur qui reçoit alternativement le rayon incident et le rayon réfléchi. Le changement de signe apparaît lorsque $i+r > \frac{\pi}{2}$, c'est-à-dire quand on a dépassé l'angle de polarisation.

Dans l'expérience de trois miroirs, la vibration ne change pas de signe pour le rayon qui s'est réfléchi deux fois sous le même angle et le caractère des franges ne dépend que du rayon réfléchi sur le miroir moyen.

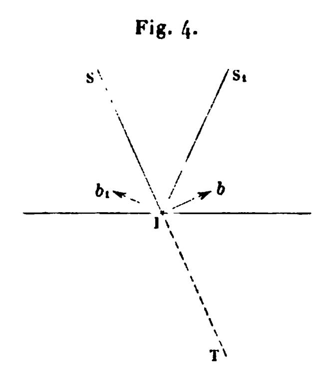
Lorsque la vibration est normale au plan d'incidence, il y a toujours changement de signe et la frange centrale doit être noire : c'est ce que l'on constate en effet avec une lumière polarisée dans le plan d'incidence.

Lorsque la vibration est dans le plan d'incidence, la frange centrale doit être blanche tant que la réflexion sur le miroir moyen satisfait à la condition $i+r < \frac{\pi}{2}$. L'observation est moins facile parce que, l'angle 2ω devant être compris entre 35° (qui est à peu près l'angle de polarisation pour le verre) et 90°, ou l'angle ω entre 17°,5 et 45°, l'un au moins des deux faisceaux se réfléchit

dans une direction voisine de l'angle de polarisation; sauf pour une valeur particulière de l'angle ω, les faisceaux interférents ont des intensités très inégales et les franges sont noyées dans un excès de lumière blanche qui permet difficilement de distinguer le caractère de la frange centrale.

On peut éluder cette difficulté en polarisant la lumière incidente dans un azimut intermédiaire. Quand on met un polariseur en avant de la fente, il est aisé de reconnaître que la frange centrale est noire tant que le plan de polarisation est voisin du plan d'incidence. Si l'on tourne alors le polariseur d'une manière continue,

Fig. 4.



on voit les franges s'affaiblir peu à peu, s'évanouir pour un certain azimut, puis reparaître avec une netteté croissante jusqu'à ce que le plan de polarisation soit perpendiculaire au plan d'incidence. Il y a donc, en réalité, pour tout azimut intermédiaire du polariseur, superposition de deux systèmes de franges polarisées dans des plans rectangulaires, l'un à centre noir, l'autre à centre blanc, qui proviennent des deux composantes principales de la lumière incidente; les franges s'évanouissent quand les deux systèmes sont exactement complémentaires.

On obtiendrait exactement les mêmes résultats avec une source de lumière naturelle en observant les franges à l'aide d'un analyseur.

Si l'on appelle θ l'angle du plan de polarisation avec le plan d'incidence, i et i' les angles d'incidence sur le premier et le second miroir, r et r' les angles de réfraction correspondants, et

qu'on prenne pour unité l'amplitude de la vibration primitive, on a

$$a = \cos\theta, \qquad b = \sin\theta,$$

$$i = \frac{\pi}{2} - \omega, \qquad i' = \frac{\pi}{2} - 2\omega.$$

Les amplitudes a_1 et a_2 ou b_1 et b_2 des faisceaux réfléchis une fois et deux fois, suivant qu'ils sont polarisés dans le plan d'incidence ou dans le plan perpendiculaire, sont

$$a_1 = -\cos\theta\,\frac{\sin(i'-r')}{\sin(i'+r')}, \qquad a_2 = -\cos\theta\,\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)},$$

$$b_1 = -\sin\theta\,\frac{\operatorname{tang}(i'-r')}{\operatorname{tang}(i'+r')}, \qquad b_2 = -\sin\theta\,\frac{\operatorname{tang}(i-r)}{\operatorname{tang}(i+r)}.$$

Si l'on a $i' + r' < \frac{\pi}{2}$ et $b_2 < b_1$, les franges s'évanouissent quand les amplitudes a_2 et b_2 sont égales, c'est-à-dire pour la condition

$$\operatorname{tang}\theta = \frac{\cos^2(i-r)}{\cos^2(i+r)}.$$

En faisant $\omega = 21°$, j'ai trouvé avec des miroirs de verre noir $\theta = 83°,5$. Si l'on prend 1,52 pour l'indice de réfraction du verre, la formule donne 83°25′; la concordance est donc aussi complète qu'on peut l'espérer d'une mesure approchée.

La lumière naturelle donne toujours une frange centrale noire, comme l'avait observé Fresnel. Elle équivaut, en effet, à deux faisceaux d'égale intensité polarisés dans les azimuts principaux ou à de la lumière polarisée dans l'azimut de 45°; les systèmes de franges superposées sont alors d'intensités très inégales, et le système polarisé dans le plan d'incidence donne son signe au phénomène résultant.

Les franges s'obtiennent aussi facilement quand le miroir moyen n'est pas perpendiculaire au plan bissecteur des miroirs extrêmes; les deux effets produits sur le rayon doublement réfléchi peuvent être alors de natures différentes, ce qui permet de varier beaucoup les conditions de l'expérience.

On a, en général, en appelant i_1 l'angle d'incidence sur le troi-

sième miroir,

$$i = \frac{\pi}{2} - \omega',$$

$$i' = \frac{\pi}{2} - (\omega + \omega'),$$

$$i_1 = \frac{\pi}{2} - \omega.$$

Pour la condition $\omega < 35^\circ < \omega'$, la vibration du rayon doublement réfléchi a changé de signe dans une des réflexions et celle du rayon réfléchi sur le miroir moyen n'a pas changé. La frange centrale est encore noire avec la lumière polarisée dans un plan normal au plan d'incidence, mais avec inversion du rôle des deux faisceaux.

6. Les formules de Fresnel relatives à la réflexion ont été vérifiées surtout par la rotation du plan de polarisation et par la mesure des intensités; l'expérience de trois miroirs fournit ainsi une troisième méthode pour les soumettre à un contrôle très délicat. On voit aussi comment il est possible d'utiliser l'expérience pour déterminer la différence de phase qui se produit dans la réflexion métallique par la mesure du déplacement des franges quand on opère successivement avec de la lumière polarisée dans les deux azimuts principaux.

Mac Cullagh et Neumann sont arrivés simultanément à ce résultat remarquable que le problème de la réflexion sur les milieux isotropes peut être résolu sans autre hypothèse que la concordance complète des vibrations dans les deux milieux sur la surface de séparation. Dans ce cas, l'amplitude de la vibration réfléchie, suivant que l'amplitude primitive a ou b est normale au plan d'incidence ou située dans ce plan, est

$$a_1 = a\frac{\tang(i-r)}{\tang(i+r)} \quad \text{ou} \quad b_1 = b\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}.$$

Au point de vue des intensités, on voit que la vibration située dans le plan d'incidence suit les lois données par l'expérience pour la lumière polarisée dans le même plan; il en résulterait donc que la vibration est dans le plan de polarisation.

Au point de vue de la vibration elle-même, ces formules nou-

velles semblent indiquer qu'il n'y a pas de changement de signe pour le rayon voisin de la normale, mais cette contradiction avec les formules de Fresnel n'est qu'apparente. M. Cornu [1] a montré déjà qu'on peut passer de l'un des systèmes de formules à l'autre par un simple changement de variables. Leur identité devient manifeste quand on considère la direction apparente de la vibration pour l'observateur.

En effet, pour la lumière polarisée dans le plan d'incidence, les formules de Mac Cullagh et de Neumann indiquent que les projections sur la surface des vibrations b et b_1 sont de même signe si le milieu inférieur est plus réfringent ($i > r$); la *fig.* 4 montre qu'elles auront alors changé de signe pour l'observateur qui reçoit alternativement le rayon incident et le rayon réfléchi.

Pour la lumière polarisée dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence, la direction apparente des vibrations b et b_1 dans la formule de Fresnel est restée la même ou a changé de sens suivant que l'on a $i + r \lesseqgtr \frac{\pi}{2}$; il en est de même pour les vibrations a et a_1 dans les formules de Mac Cullagh et de Neumann.

Les résultats apparents sont donc identiques dans les deux théories et il ne semble pas qu'il soit possible d'établir entre elles aucune différence accessible à l'expérience.

COMPARAISON DES ÉNERGIES TOTALES ÉMISES PAR LE PLATINE ET L'ARGENT FONDANTS;

PAR M. J. VIOLLE.

Le rayonnement d'un corps se compose de radiations simples qui sont à la fois fonction de la longueur d'onde λ et de la température T.

J'ai étudié jadis [2], sur le platine incandescent, la manière

---

[1] CORNU, *Annales de Chimie et de Physique*, [4], t. XI, p. 303; 1867.

[2] *Comptes rendus*, années 1879-1881, et *Annales de Chimie et de Physique*, (6), t. III, p. 373; 1884.

dont varient les intensités lumineuses des radiations simples C, D, E, F, de 775° à 1775°.

Le Tableau suivant résume cette étude :

Températures.	$\lambda = 656$. C.	$\lambda = 589$. D.	$\lambda = 535$. ($E = 527$).	$\lambda = 482$. ($F = 486$).
	Intensités rapportées à la carcel normale.			
775°	0,00300	0,00060	0,00030	»
954	0,01544	0,01105	0,00715(?)	»
1045	0,0505	0,0402	0,0265	0,0162
1500	2,371	2,417	2,198	1,894
1775	7,829	8,932	9,759	12,16
	Intensités absolues.			
775	0,0004	0,00007	0,00003	»
954	0,0020	0,0012	0,0007	»
1045	0,0064	0,0045	0,0027	0,0013
1500	0,303	0,271	0,225	0,156
1775	1	1	1	1

J'ai trouvé en outre que la loi du rayonnement était bien représentée entre 0° et 1775° par la formule

$$I = m T b^{T^2} a^T,$$

où I est l'intensité d'une radiation simple, T la température absolue, b un paramètre constant 0,9999938, et a une fonction linéaire de λ, $a = 1,03550 - 13\lambda$ (la longueur d'onde étant exprimée en millimètres); m est un coefficient spécial caractérisant l'intensité de la radiation considérée. Si ce coefficient était connu, l'énergie du flux total serait donnée par la somme

$$R = T b^{T^2} \sum_{\lambda_0}^{\lambda_n} m a^T \delta\lambda.$$

Mais cette énergie peut être mesurée directement en l'absorbant par le noir de fumée. J'ai déterminé ainsi le rapport des énergies totales émises par le platine et l'argent fondants.

L'un des métaux était introduit dans la petite *lampe au dixième* de M. Siemens, laquelle consiste essentiellement en une boîte percée d'un trou de $0^{cmq},1$: immédiatement derrière ce trou est placé le métal réduit en un ruban mince que traverse un courant

électrique. On élève graduellement le courant jusqu'à provoquer la fusion du ruban métallique. L'expérience consiste à recevoir le rayonnement sur la surface enfumée d'une pile thermo-électrique et à l'équilibrer par un autre rayonnement variant suivant une loi connue. Par cette méthode au zéro, on évite les difficultés des mesures thermo-électriques, et le galvanomètre, fonctionnant simplement comme galvanoscope, n'a besoin que de sensibilité. On s'est servi d'un galvanomètre Thomson. La source compensatrice était une lampe à pétrole placée derrière un *œil de chat*. Au moyen d'une deuxième lampe dont l'action variait suivant la raison inverse du carré de la distance, on s'était assuré que, dans les limites de l'expérience, la réduction par l'œil de chat était exactement proportionnelle à la diminution de la surface active. Il suffisait donc de mesurer les ouvertures nécessaires pour équilibrer les deux rayonnements.

On a trouvé ainsi que le rayonnement total du platine fondant est 54 fois celui de l'argent fondant.

Ce rapport des énergies totales, bien que déjà grand, est cependant beaucoup moindre que celui des intensités lumineuses, lequel (autant qu'on peut le définir par un seul nombre) est supérieur à 1000. Pour essayer de comparer les intensités lumineuses des deux sources, j'ai employé comme intermédiaire la lampe Hefner-Alteneck à acétate d'amyle, laquelle vaut à très peu près $\frac{1}{20}$ (j'ai trouvé 1 Hefner = 0,0513 Violle). Or la radiation de 1^{cmq} d'argent fondant est inférieure à $\frac{1}{50}$ Hefner. L'intensité lumineuse du platine fondant est donc plus de 1000 fois celle de l'argent fondant.

POLARISATION PAR ÉMISSION;

PAR M. J. VIOLLE.

Découverte par Arago ([1]), la polarisation par émission n a été, jusqu'à présent, que fort peu étudiée, sans doute à cause de la difficulté d'avoir des surfaces dans un état physique bien défini.

([1]) ARAGO, *Œuvres complètes* (édition Barral), t. VII, p. 403, et t. XII, p. 439.

Des recherches antérieures m'ayant amené à opérer sur des bains d'argent pur à la température de fusion, j'ai cherché à mesurer la proportion de lumière polarisée p_e contenue dans le faisceau émis par l'argent liquide sous différentes inclinaisons i. J'ai employé avantageusement, à cet effet, le photopolarimètre de M. Cornu (1).

La lumière à analyser pénètre dans l'appareil par un trou carré dont un prisme de Wollaston donne deux images polarisées à angle droit que l'on examine à travers un nicol. Les dimensions du trou sont telles que les deux images sont exactement contiguës; on les amène à l'égalité par une rotation convenable du nicol. La proportion de lumière polarisée contenue dans le faisceau est

$$p = -\cos 2\omega,$$

ω étant l'angle que fait le plan de polarisation du nicol avec le plan de polarisation de l'image primitivement la plus intense.

Si celui-ci n'est pas connu, il suffit de répéter l'observation après avoir tourné l'appareil tout entier sur lui-même d'un angle droit : ω_1 et ω_2 étant les deux lectures successives à partir d'une origine quelconque, on a

$$p = \sin(\omega_2 - \omega_1).$$

Je trouve, par exemple, sous l'angle de 30°, en donnant successivement à l'appareil les quatre positions principales (image extraordinaire en haut, à gauche, en bas, à droite de l'image ordinaire), et en déterminant dans chaque position les quatre azimuts d'égalité les nombres qui suivent, lesquels sont les moyennes de plusieurs lectures.

Première position	61°,6	58°,5	59°,3	58°,2	59,4		
Deuxième position.....	49,5	50	48,6	51,1	49,8	49,88	9,60
Troisième position.....	41	40	40	40,4	40,35	49,88	9,45
Quatrième position....	49	50,4	49,7	50,8	49,97		9,62
							9,43
	50,27	49,72	49,4	50,13	49,88		
					40,12 (2)		
		49,84	49,92		9,76		9,53
						9,65	

(1) Cornu, *Compte rendu de la onzième session de l'Association française* (la Rochelle, 1882), p. 253.

(2) 40,12 = 90 − 49,88.

Cette manière d'opérer élimine les erreurs d'ajustage : $\omega_2 - \omega_1$ est fourni par la moyenne des quatre nombres contenus dans la dernière colonne verticale. Les moyennes horizontales et verticales donnent ω. D'après ce qui précède, la proportion de lumière polarisée dans le faisceau étudié est

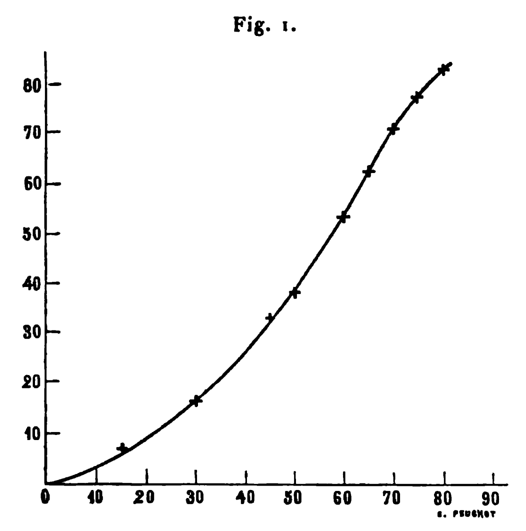
$$\sin 9°,65 = 0,168.$$

Le Tableau suivant résume les mesures :

i.	p_e.
15°	0,065
30	168
45	330
50	383
60	546
65	630
70	708
75	770
80	826
85	0,839 (?)

Les quantités ainsi obtenues dessinent une courbe régulière

Fig. 1.



qui est presque exactement représentée, dans toute l'étendue des observations, par la formule très simple

$$p_e = (1 - \cos i)\left[1 + \cos\left(75 + \frac{i}{5}\right)\right]$$

On a, en effet,

	p_e	
i.	prise sur la courbe.	calculée.
0°	»	0
15	0,060	0,041
30	168	155
35	211	206
40	262	263
45	320	324
50	389	388
55	464	455
60	546	526
65	627	597
70	705	669
75	770	741
80	823	810
85	0,842	0,880

Ces nombres mettant en évidence une polarisation énergique, il n'est pas inutile d'en chercher une vérification indirecte dans les phénomènes déjà connus.

Soient r et e le pouvoir réflecteur et le pouvoir émissif de la surface considérée, p_r la proportion de lumière polarisée par réflexion; la neutralité du faisceau voyageant dans une enceinte fermée suivant une direction quelconque exige que

$$rp_r = ep_e;$$

d'où, en remarquant que $e = 1 - r$, on tire

$$r = \frac{p_e}{p_e + p_r}.$$

Nous ne connaissons pas p_r, mais des mesures très soignées de Quincke permettent de déterminer la proportion de lumière polarisée dans le faisceau réfléchi à la surface de l'argent solide. Si nous prenons pour p_r les nombres de Quincke avec nos valeurs de p_e, nous pourrons calculer r sous les diverses incidences :

i.	p_e.	p_r.	r.
30°	0,1680	0,0099	0,944
45	3300	225	936
60	5460	415	929
65	6300	504	926
70	7080	560	927
75	7700	588	929
80	8260	554	937
85	8390	336	961

Ces valeurs de r sont entièrement d'accord avec ce que l'on sait du pouvoir réflecteur de l'argent poli, pouvoir réflecteur énorme et changeant à peine avec l'incidence.

Ainsi, la proportion de lumière polarisée par émission est bien réellement très sensible sous toutes les incidences.

Ce fait intéresse non seulement la Physique, mais encore l'Astronomie, puisqu'il corrobore les idées d'Arago sur la constitution gazeuse de la photosphère solaire, ainsi que l'a remarqué M. Wolf (1).

DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'AIMANTATION DU FER;

PAR M. P. LEDEBOER (2).

On sait depuis longtemps que le fer porté au rouge perd complètement ses propriétés magnétiques. Coulomb le premier étudia les variations du magnétisme d'une façon systématique : il comptait la durée d'un même nombre d'oscillations effectuées par un même barreau porté à diverses températures; il put ainsi constater que le magnétisme ne se perd pas subitement, mais avec une grande rapidité à une température voisine du rouge sombre. Toutefois les expériences de l'illustre physicien manquent de précision, et de nombreux expérimentateurs n'ont pas cru inutile de

(1) WOLF, *Bulletin des séances de la Société française de Physique*, année 1888.

(2) La figure qui accompagne cette Note nous a été obligeamment prêtée par *La Lumière électrique*.

reprendre la question. Nous citerons particulièrement les expériences de Rowland, Poloni et Mac Ree; mais tous ces auteurs n'ont guère dépassé dans leurs recherches la température de 300°, et jusque-là les différences dans l'aimantation du fer sont peu notables. M. Berson, dans un intéressant travail publié en 1886, s'occupa de l'influence de la température sur l'aimantation des corps magnétiques, et il put atteindre des températures assez élevées pour constater la perte totale des propriétés magnétiques du nickel; pour ce corps la variation du magnétisme, d'abord très lente, devient très brusque à partir de 300° et la disparition totale du magnétisme a lieu avant 340°. Mais à ces températures les propriétés du fer ne sont pas sensiblement modifiées. Il nous a semblé qu'il y aurait quelque intérêt à suivre le magnétisme du fer depuis les températures ordinaires jusqu'aux températures du rouge en passant par toutes les températures intermédiaires. Nous avons, dans ce but, entrepris une série d'expériences que nous allons relater.

Ces expériences comprennent deux parties principales : 1° la mesure de la perméabilité magnétique du corps sur lequel on opère; 2° la production et la mesure des températures auxquelles est porté ce corps.

Occupons-nous d'abord de la première partie.

1° *Mesure de la perméabilité magnétique.* — Nous avons, dans un travail antérieur, démontré par des expériences directes (la théorie l'indique d'ailleurs) que la quantité d'électricité fournie par l'extra-courant est proportionnelle au moment d'une bobine magnétisante dans laquelle on a introduit un barreau de fer.

Pour mesurer le moment magnétique d'un barreau de fer doux introduit dans une bobine magnétisante, il suffit donc de mesurer le coefficient de self-induction de la bobine.

La bobine magnétisante *a* constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone, sur la branche adjacente se trouve une autre bobine identique; les deux autres branches sont formées par deux bobines formées par des fils en maillechort enroulés en double. Quand la bobine *a* ne contient pas de fer, l'équilibre existe pour le régime permanent, aussi bien que pour l'extra-courant,

car les conditions d'équilibre

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$$

et

$$\frac{L_1}{R_1} + \frac{L_4}{R_4} = \frac{L_2}{R_2} + \frac{L_3}{R_3}$$

sont satisfaites, puisque nous avons fait $R_1 = R_2$ et $L_1 = L_2$ d'une part, et $R_3 = R_4$ avec $L_3 = L_4 = 0$ d'autre part.

Lorsqu'on introduit dans la bobine *a* un barreau de fer, l'équilibre permanent du pont n'est pas modifié, mais l'extra-courant donnera au galvanomètre une impulsion δ proportionnelle au moment magnétique du barreau.

Nous nous sommes servi d'un galvanomètre Deprez-d'Arsonval, dans le circuit duquel nous avons introduit une résistance r, telle que le mouvement du cadre soit apériodique, mais sur le point de devenir périodique. La formule qui s'applique à ce cas est

$$LI = \frac{T}{\pi}\,\frac{i}{\alpha}\,e\left[R_1 + R_3 + g\left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right)\right]\delta = k\delta,$$

T étant la durée d'une oscillation du galvanomètre à circuit ouvert,

$\frac{i}{\alpha}$ la constante du galvanomètre,

g la résistance totale du circuit galvanométrique, y compris la résistance auxiliaire r,

I l'intensité du courant de la bobine *a*.

Nous pouvons donc connaître le produit LI et, par conséquent, mesurer en valeur relative le moment magnétique du barreau de fer, et par suite sa perméabilité magnétique qui est proportionnelle, comme nous l'avons dit, à ce produit.

L'intensité I du courant dans la bobine *a* se mesure d'ailleurs en prenant la différence de potentiel aux deux extrémités de cette bobine; pour cela, nous nous sommes servi du même galvanomètre que celui du pont, à l'aide d'un simple jeu de commutateur.

Quand le pont est bien réglé, on introduit le barreau de fer, puis on mesure l'impulsion due à l'extra-courant, en prenant soin de déterminer avant et après chaque mesure d'impulsion la différence de potentiel aux deux extrémités de la bobine *a*.

Il y a quelques précautions à prendre, l'extra-courant de fermeture se trouve souvent un peu supérieur à l'extra-courant de rupture, à cause du léger excès de force électromotrice des piles, au moment de l'établissement du courant; mais on remédie aisément à cet inconvénient.

Voyons maintenant la seconde partie des expériences.

2° *Méthode de chauffage et évaluation de la température.* — La difficulté la plus grande de nos expériences était d'arriver à chauffer jusqu'à de très hautes températures le barreau de fer; il fallait, en effet, pouvoir obtenir cet échauffement sans changer la température de la bobine, dont la résistance aurait varié; car cette variation aurait détruit l'équilibre du pont.

Nous sommes parvenu à surmonter cette difficulté par un procédé qui pourrait, croyons-nous, rendre de grands services dans un certain nombre de recherches de Physique et de Chimie. Il permet en effet d'obtenir des températures élevées dans un gaz ou dans le vide.

Le barreau de fer introduit dans l'intérieur de la bobine (*fig.* 1) est entouré d'une spirale de platine FF′ qui est enroulée en double, les spires allant dans deux sens inverses. Cette spirale est isolée du fer par une feuille mince de mica B; elle est parcourue par un courant dont on peut élever l'intensité jusqu'à 18 ampères. On peut ainsi porter le barreau de fer depuis la température ordinaire jusqu'au rouge-cerise.

Mais il faut, nous l'avons dit, empêcher la bobine de s'échauffer. Pour cela, on établit entre la spirale de platine et la bobine une circulation d'eau froide JJ′, résultat que l'on obtient à l'aide d'une double enveloppe de cuivre GH; la spirale de platine est d'ailleurs isolée de l'enveloppe de cuivre par du mica.

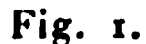
On constate aisément que, si l'on chauffe la spirale au rouge sans le barreau, l'équilibre n'est pas dérangé; de même on s'assure que la spirale de platine est sans action magnétique sur le barreau.

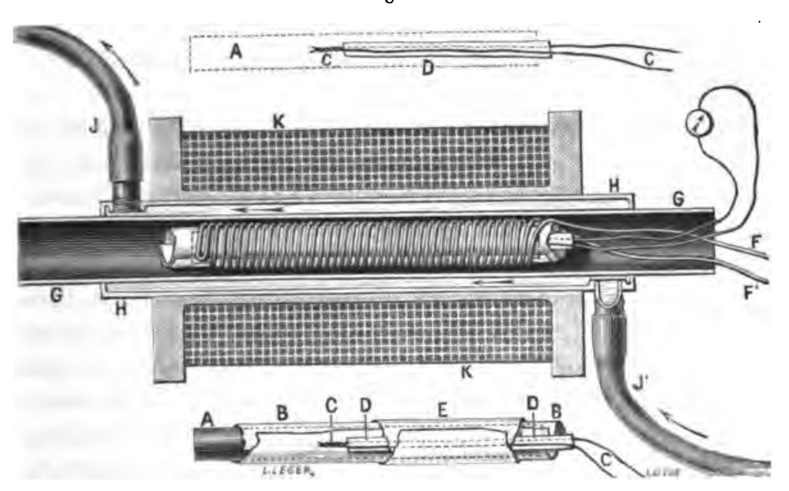
Il s'agit maintenant de connaître la température à laquelle on opère, pour cela on glisse entre le barreau de fer et la spirale de platine un couple thermo-électrique C isolé à l'aide des feuilles de mica B, D, E.

Ce couple a été fait en suivant exactement les indications don-

nées par M. Le Châtelier; il est formé par du platine pur et du platine rhodié; les extrémités de ses fils communiquent avec les bornes d'un galvanomètre Deprez-d'Arsonval ordinaire d'une résistance d'environ 200 ohms, dont on lit les déviations sur une échelle transparente.

Le thermomètre ainsi constitué est gradué par l'observation de plusieurs points fixes; nous avons pris l'ébullition de corps faciles à obtenir purs, et les nombres donnés par les meilleurs expérimentateurs.


Fig. 1.



Il convient de remarquer que, le couple étant extérieur au fer, sa température était sans doute légèrement supérieure à celle du barreau ; mais en revanche elle devenait inférieure lorsqu'on diminuait l'intensité de la source de chaleur, et l'on faisait facilement la correction nécessaire. D'ailleurs on pourrait prendre un tube de fer creux et introduire à l'intérieur la soudure thermoélectrique, mais nous avons expérimentalement constaté que cette précaution n'était pas nécessaire.

Telles sont les dispositions que nous avons adoptées : elles nous ont permis, une fois l'appareil installé dans le laboratoire d'enseignement physique à la Sorbonne, de procéder très facilement à de nombreuses mesures et d'obtenir quelques résultats qui nous semblent assez intéressants à résumer rapidement.

Résultats obtenus. — Nous avons opéré sur un morceau de fer doux du Berry; nous ne nous sommes pas occupé de déterminer le magnétisme rémanent qui dépend surtout de la forme du barreau, et qui était du reste très faible dans nos expériences, puisque le barreau n'était pas très long par rapport à son diamètre. Nous avons constaté, pour des valeurs différentes des champs magnétiques variant entre 35 et 200 unités C.G.S, des résultats très concordants; jusqu'à une température voisine de 680°, la perméabilité magnétique du fer reste à peu près constante : elle semble cependant aller un peu en augmentant au fur et à mesure que le barreau s'échauffe. A partir de 680° la diminution est très rapide, et le fer cesse complètement d'être magnétique à 760°.

Cette variation est donc comprise dans un intervalle de température de 80°; il semble qu'à la température de 680° il y a un saut brusque dans les propriétés magnétiques. La courbe représentative de la perméabilité en fonction de la température présente un point anguleux à cet endroit. Nous devons faire observer la grande analogie qui existe entre ces résultats et ceux que M. Pionchon a trouvés dans un travail très soigné et très remarquable sur les chaleurs spécifiques à haute température. M. Pionchon avait été amené à penser que le fer éprouve un changement allotropique entre 660° et 720°. Si l'on réfléchit à la difficulté d'évaluer exactement les hautes températures et aux légères différences qui existent entre deux échantillons de même fer, on pensera que la température critique trouvée par nous semble bien identique à celle de M. Pionchon, et nous aurons ainsi confirmé la remarque faite à l'Académie des Sciences par M. Becquerel à l'occasion d'une Note de M. Pionchon.

Nous n'avons jusqu'à présent opéré que sur un seul barreau de fer, notre intention ayant été tout d'abord d'étudier la marche générale du phénomène et d'apprécier la valeur de nos dispositions expérimentales; nous publierons prochainement d'autres expériences effectuées sur de l'acier, du fer électrolytique, de la fonte et du cobalt; nous aurons soin alors de donner une analyse chimique rigoureuse des substances employées. Nous comptons aussi opérer en échauffant d'abord le barreau et le laissant refroidir.

REMARQUES SUR LES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL AU CONTACT;

Par M. GOUY.

Considérons deux métaux A et B en contact, placés dans un milieu M. On sait que les expériences électrostatiques mesurent la somme des différences de potentiel au contact

$$M|A + A|B + B|M = V.$$

Je me propose d'indiquer, à ce sujet, quelques considérations fort simples tirées du principe de Carnot, qui n'avaient peut-être pas été énoncées sous une forme précise.

Supposons que le milieu M ne soit pas un isolant absolu, mais que l'électricité puisse se propager dans ce milieu, soit par conductibilité, soit par convection, soit de toute autre manière. Pour fixer les idées, supposons que les métaux A et B forment deux plateaux en regard, réunis par un fil de l'un de ces métaux, tout le système étant à température constante. Au début de l'expérience, il y a dans le milieu M, en allant de A en B, une différence de potentiel V; cette différence produit un flux d'électricité dans le milieu M et, par suite, dans le fil conducteur.

Si les quantités $M|A$, $A|B$ et $B|M$ sont des constantes, le phénomène continuera ainsi indéfiniment. On pourra donc recueillir, sur le fil conducteur de la chaleur ou du travail, ce qui ne peut avoir lieu, d'après le principe de Carnot, que s'il y a altération progressive et indéfinie du système, c'est-à-dire action chimique ou phénomène analogue.

Ainsi, lorsque le milieu M n'est pas un isolant absolu, il faut, ou bien qu'il y ait une action chimique de ce milieu sur l'un au moins des métaux A et B, ou bien que les différences de potentiel au contact se modifient de telle sorte qu'on ait

$$M|A + A|B + B|M = 0.$$

Plaçons-nous dans cette seconde hypothèse. La modification considérée peut résulter du passage du courant; mais, une fois produite, elle doit demeurer permanente et ne pas se dissiper si les métaux A et B cessent d'être en contact, comme cela a lieu,

par exemple, pour la polarisation électrolytique. Si elle se dissipait avec le temps, on pourrait en effet produire du travail en établissant le contact par intervalles (1).

Si l'on admet qu'il n'y a pas de milieu isolant absolu, on doit donc admettre ou bien que les différences de potentiel au contact que nous considérons ici sont accompagnées d'une action chimique, ou bien qu'elles constituent un phénomène de début, qui doit disparaître avec le temps d'une manière définitive. On n'est donc pas en droit de les regarder comme des constantes caractéristiques de A, de B et de M, en dehors de toute action chimique, à moins que l'on ne suppose qu'il s'agit d'un milieu isolant parfait, auquel cas cette remarque est sans application.

S. ARRHENIUS. — Ueber das Leitungsvermögen der phosphorescirenden Luft (Conductibilité de l'air phosphorescent); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 545; 1887.

Hittorf a montré (2) qu'une colonne de gaz, traversée par un courant énergique, laisse passer facilement un courant de faible tension dans une direction perpendiculaire à celle du premier; d'autre part, on sait que certains corps fortement éclairés, par exemple les sels haloïdes d'argent, deviennent conducteurs et que les gaz sont phosphorescents au voisinage des électrodes d'un courant intense. L'auteur s'est demandé si la phosphorescence et la conductibilité du gaz ne sont pas deux propriétés corrélatives l'une de l'autre, et, pour répondre à la question, il a étudié la conductibilité de l'air phosphorescent dans une région que ne traverse pas le courant primaire.

Son appareil se compose d'un tube recourbé à angle droit, muni à ses extrémités de fils de platine et, dans la courbure, d'une

---

(1) Si l'on considère en particulier deux métaux plongés dans un liquide n'ayant aucune action chimique sur eux, comme cela a lieu sensiblement pour l'or et le platine, dans l'eau, il est évident, d'après ce qui précède, que la faible force électromotrice que possède ce couple ne peut exister dans l'état définitif du système, ou que, si l'on veut, dans cet état définitif, elle est annulée par une sorte de polarisation qui persiste indéfiniment à circuit ouvert.

(2) *Wiedemann's Electricität*, t. IV, p. 504.

plaque d'aluminium perpendiculaire à l'axe d'une des branches.

Des couples de fils de platine soudés dans le verre perpendiculairement à l'axe du tube permettent de faire passer le courant d'une pile (courant secondaire) à diverses distances de la plaque qui constitue l'un des pôles du courant primaire fourni par une machine de Holtz sans bouteilles. Le courant secondaire passe toujours dans la branche que ne parcourt pas le courant primaire.

La conductibilité de l'air, quoique sensible sous une pression de 7^{mm}, ne devient régulière qu'à partir de 2^{mm} ; l'action de l'anode l'emporte d'abord sur celle de la cathode; ces actions deviennent égales pour des pressions d'environ $1^{mm},2$, puis l'action de la cathode l'emporte pour des pressions plus faibles et cette action diminue rapidement avec la pression. En même temps, la lueur s'étend de plus en plus dans le tube et l'espace obscur au pôle positif envahit peu à peu toute la branche et complique le phénomène. Sous des pressions quelconques, lorsque la plaque est négative et sous des pressions élevées seulement si elle est positive, les actions exercées par cette plaque dans une direction parallèle ou perpendiculaire à sa base sont sensiblement égales ; sous des pressions très faibles, l'action s'exerce presque exclusivement dans le sens de la lumière émise par la cathode.

L'auteur a surtout étudié l'action de la cathode et l'influence exercée par les variations d'intensité du courant primaire, de force électromotrice du courant secondaire et de pression.

L'influence de l'intensité varie avec la pression. Sous des pressions inférieures à $0^{mm},06$, les intensités des deux courants varient proportionnellement l'une à l'autre ; sous des pressions supérieures, le courant secondaire croît moins vite que le courant primaire. A $0^{mm},6$ le premier diminue quand le second augmente, surtout si la force électromotrice de la pile est faible; enfin audessus de 1^{mm} le courant secondaire croît avec le courant primaire, mais moins vite que lui. Les variations sont beaucoup plus régulières sous des pressions faibles que sous des pressions élevées.

L'intensité i du courant secondaire est liée à sa force électromotrice par la relation

$$e = a + bi + ci^2 + di^3;$$

pour un conducteur métallique, tous les coefficients sont nuls,

excepté *b*; pour un électrolyte, *a* et *b* seuls sont différents de zéro. Dans le cas actuel, *a* est toujours nul, *c* et *d* le sont également sous des pressions très faibles et si les électrodes sont placées à une certaine distance de la plaque. Pour des pressions plus fortes, *c* et *d* ne sont pas négligeables, *c* est toujours positif, *d* semble l'être également. L'influence de la pression est la plus importante. On constate dans tous les cas un maximum d'intensité pour une pression déterminée; cette pression est d'autant plus faible que la force électromotrice du courant secondaire est plus faible ou que la distance des électrodes à la plaque est plus grande.

Lorsqu'on intervertit le courant primaire, la conductibilité de l'air au voisinage de la plaque devenue négative est beaucoup plus faible que dans le cas précédent et les diverses influences agissent à peu près comme lorsque la plaque était positive.

M. Arrhenius explique ces résultats en admettant que les gaz, sous l'influence des rayons ultra-violets et surtout au voisinage de la cathode, prennent une sorte de conductibilité électrolytique et sont amenés à cet état particulier par l'énergie que les pôles perdent. Il remarque que l'action observée varie exactement comme la lumière émise par le pôle actif; que les gaz chauds, mais non lumineux, tels que l'air à la température du rouge ou la flamme non lumineuse d'un bec Bunsen ne sont pas conducteurs, tandis que les gaz phosphorescents conduisent à une température beaucoup plus basse et que la flamme devient conductrice quand on y introduit un fragment de potassium ou de sodium. Il y a donc corrélation complète entre les deux phénomènes. En discutant la théorie, il constate que Schüster avait déjà observé des phénomènes analogues (¹) et il fait quelques objections à la théorie proposée par ce dernier, dans laquelle on attribue la conductibilité à des molécules dissociées, tout en ajoutant que cette théorie rend compte d'un certain nombre de phénomènes. C. DAGUENET.

(¹) *Proced. Roy. Soc.*, t. XXXVII, p. 317, 1884, et t. XXXXII, p. 371; 1887.

TH. GRAY. — On the application of the electrolysis of copper to the measurement of electric currents (Sur l'application de l'électrolyse du cuivre à la mesure des courants électriques); *Phil. Mag.*, 5e série, t. XXV, p. 179; 1888.

L'auteur a perfectionné la méthode employée par lui et décrite dans le numéro de novembre 1886 du *Philosophical Magazine;* il fait usage de la *Standard electric balance* de sir W. Thomson qui détermine l'intensité d'un courant à moins de $\frac{1}{30}$ pour 100. Il étudie l'influence de la température, et de la surface du cathode sur le dépôt de cuivre obtenu. Il termine en donnant, dans le Tableau ci-dessous, les différentes valeurs de l'équivalent électrochimique du cuivre obtenues dans les expériences, en supposant, d'après les observations de Lord Rayleigh et Mlle Sidgwick, que 0gr,001118 d'argent sont déposés par 1 coulomb d'électricité.

Aire du cathode en centim. carrés par ampère de courant.	Température centigrade. 2°.	12°.	23°.	28°.	35°.
50.....	0,0003288	0,0003287	0,0003286	0,0003286	0,0003282
100.....	0,0003288	0,0003284	0,0003283	0,0003281	0,0003274
150.....	0,0003287	0,0003281	0,0003280	0,0003278	0,0003267
200.....	0,0003285	0,0003279	0,0003277	0,0003274	0,0003259
250.....	0,0003283	0,0003278	0,0003275	0,0003268	0,0003252
300.....	0,0003282	0,0003278	0,0003272	0,0003268	0,0003245

L. HOULLEVIGUE.

G. TAMMANN. — Ueber den Einfluss geringer Beimengungen auf die Dampfspannungen von Flüssigkeiten (Influence de traces d'impuretés sur la tension de vapeur des liquides); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 683; 1887.

MM. Wüllner et Grotrian ont indiqué (1) que certaines vapeurs, après avoir été comprimées, puis ramenées au volume primitif, présentent une augmentation de tension et ils ont pensé que la tension maxima d'une vapeur dépend de la quantité de liquide en

(1) *Journal de Physique*, 1re série, t. X, p. 367.

contact avec cette vapeur. Le travail de M. Tammann conduit au contraire à cette conséquence qu'un liquide pur possède une tension de vapeur invariable à une température déterminée, mais que des quantités extrêmement petites de corps étrangers suffisent pour produire les modifications de tensions signalées plus haut.

L'appareil consiste en un manomètre dont la branche fermée est chauffée par un courant de vapeur du liquide étudié; l'autre branche communique avec un récipient dans lequel on peut faire le vide ou la compression : on fait varier le volume de la vapeur en établissant la communication entre le manomètre et le récipient, puis on rétablit dans tout l'appareil la pression atmosphérique. Après une série de compressions ou de dilatations, on mesure de minute en minute la force élastique de la vapeur et l'on constate d'abord que l'effet thermique correspondant aux variations de pression ne tarde pas à disparaître.

L'auteur a étudié d'abord l'eau distillée ordinaire, puis celle qui a été distillée après avoir été mise en contact avec divers réactifs (SO^3HO, $BaOHO$, $KOMn^2O$), et il a trouvé une tension maxima sensiblement constante, tandis que si l'on y fait passer un peu d'air sortant des poumons ou si l'on ajoute $\frac{2}{10000}$ de benzine ou $\frac{5}{10000}$ d'éther, on constate une augmentation de tension.

Les autres liquides doivent être préservés du contact de la vapeur d'eau atmosphérique : aussi les distille-t-on directement dans le manomètre desséché d'avance, puis on les y fait bouillir pour achever de chasser l'air.

Tous les liquides étudiés, éther, sulfure de carbone, benzine, alcool ordinaire et méthylique, chloroforme, acide acétique, présentent également une augmentation de tension quand on y ajoute des traces de substances étrangères. Il suffit d'une quantité tellement petite que dans diverses séries d'expériences faites sur des liquides purs préparés de la même manière on a trouvé les différences de force élastique suivantes :

	mm		mm
Éther................	3,5	Alcool...............	0,3
Sulfure de carbone....	6,5	Alcool méthylique.....	1,3
Benzine..............	2,0	Chloroforme.	2,7

et que l'addition de

	mm
0,1 pour 100 d'eau à l'éther augmente la tension de........	6
0,01 pour 100 d'eau CS^2..............................	8
0,01 pour 100 d'éther..................................	1
0,01 d'alcool à la benzine.............................	12
0,5 d'eau à l'alcool...................................	3
0,2 d'eau à l'alcool méthylique........................	10

Ce résultat avait déjà été indiqué par Regnault.

On pourrait donc constater la présence d'impuretés dans un liquide, en mesurant la tension de vapeur après une compression et une dilatation et se faire une idée de la quantité de liquide étranger si les différences de tension ne sont pas trop grandes.

C. Daguenet.

A. MELDE. — Ueber einige Anwendungen enger Glasröhren (Quelques applications des tubes capillaires de verre); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 659; 1887.

Les tubes ont environ 1^m de long et 2^{mm} de diamètre au maximum, ils sont fixés sur une planchette graduée en millimètres et fermés à leur extrémité par un petit cylindre de fer, mastiqué avec de la cire, de façon que la base arrive juste au zéro de la graduation. On les calibre en y introduisant du mercure avec un entonnoir très effilé.

Ces tubes peuvent servir à vérifier la loi de Mariotte quand on connaît la hauteur barométrique : il suffit de mesurer les volumes de l'air lorsque l'extrémité fermée est tournée d'abord vers le bas, puis vers le haut. Réciproquement, la même expérience permet de calculer la hauteur du baromètre; de là le nom de baromètre capillaire donné par l'auteur à cet instrument. Dalton avait employé une disposition analogue dans l'étude des tensions de vapeur.

On peut les employer aussi pour vérifier les lois de l'écoulement des gaz par un orifice en mince paroi. Pour cela, on remplace le cylindre de fer par une plaque percée d'un trou très fin et l'on détermine le temps employé par la colonne pour descendre d'un certain nombre de divisions. L'introduction du gaz dans le tube ne présente pas de difficultés. Un tube recourbé à son extrémité,

de façon que l'orifice soit tourné vers le haut, est plus commode qu'un tube droit dans cette dernière application.

C. DAGUENET.

O. WIENER. — Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion und Methoden zur Dickenbestimmung dünner Blättchen (Du retard apporté par la réflexion sur les lames métalliques minces); *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 629; 1887.

Dans la première Partie de ce Mémoire, l'auteur s'occupe de la détermination de l'épaisseur des lames minces et en particulier des lames métalliques.

Il rappelle d'abord les méthodes antérieures :

1° La méthode des pesées;

2° La méthode de Quincke qui consiste à enlever une bande de la lame d'argent déposée sur verre et à évaluer l'épaisseur de la lame d'air qui la remplace en posant contre le métal à la ligne de séparation une lentille qui produit des anneaux de Newton; sa couleur permet de conclure l'épaisseur;

3° Fizeau transformait l'argent en iodure : il se produisait des anneaux colorés et l'on déduisait l'épaisseur de la couleur de la plage centrale;

4° Au lieu de cela, Wernicke analysait avec un spectroscope la lumière réfléchie normalement sur cette couche d'iodure. On a un spectre cannelé dans lequel le nombre et la position des franges peut faire connaître l'épaisseur.

Voici enfin la méthode employée par l'auteur :

Il enlève une petite bande de la couche mince déposée sur verre, et il place un peu en avant une autre lame de verre; la région comprise entre ces deux lames constitue une lame mince qui, éclairée par une lumière homogène, donnera des bandes d'interférences; ces dernières subiront un brusque déplacement à l'endroit où l'épaisseur varie brusquement, c'est-à-dire à l'endroit enlevé. On peut encore faire l'observation dans la lumière blanche en se servant d'un spectroscope comme dans la méthode de Wernicke. Ce déplacement des franges dans les deux spectres produits fait connaître l'épaisseur, et l'on peut répéter les mesures dans les

différentes régions des spectres, ce qui donne autant de valeurs de la même épaisseur.

Pour évaluer l'épaisseur de couches d'argent déposé, il transformait cet argent soit en iodure, soit en sulfure, et opérait comme il a été dit; on en déduit l'épaisseur d'argent à l'aide des densités et des compositions de l'iodure et du sulfure.

Il a employé cette méthode en la contrôlant par l'emploi des autres méthodes citées plus haut.

Les différences ne s'élèvent qu'à un millionième de millimètre ($1 \mu\mu$) pour les épaisseurs de $130 \mu\mu$.

Lorsqu'on emploie cette méthode pour déterminer directement l'épaisseur de lames métalliques, on obtient des nombres trop faibles et même des nombres négatifs; cela tient au retard produit par la réflexion métallique, retard qui ne se produit pas sur les substances dont on a parlé plus haut (verre, mica, iodure, sulfure d'argent). Ce retard avait déjà été constaté et mesuré par Quincke et par Wernicke pour le cas où la réflexion sur l'argent se produit dans le verre; il était à peu près de 0,3 de longueur d'onde au voisinage de l'incidence normale. L'auteur s'est occupé de mesurer ce retard lorsque la réflexion se produit dans l'air.

Pour cela, on examinait cette lame par la méthode indiquée. Le déplacement dépendait à la fois de l'épaisseur et du retard en question ; on transformait en iodure et l'on évaluait l'épaisseur, ce qui permettait de connaître le retard.

Pour voir la précision dont cette méthode est susceptible pour l'évaluation des épaisseurs, l'auteur remarque qu'un déplacement d'une bande correspond à $\frac{1}{2}$ longueur d'onde dans l'iodure, c'est-à-dire $\frac{1}{4}$ dans l'air et à $\frac{1}{16}$ de longueur d'onde pour l'épaisseur d'argent, et, comme on peut apprécier un déplacement de $\frac{1}{30}$ de bande, la précision est donc de $\frac{1}{16} \times \frac{1}{30} = \frac{1}{480}$ de longueur d'onde, c'est-à-dire de $1 \mu\mu$ avec la lumière dont la longueur d'onde est de $480 \mu\mu$.

L'auteur est même parvenu (avec moins de sûreté) à évaluer des épaisseurs de $0^{\mu},2$.

Il remarque alors que la théorie cinétique conduit à admettre pour diamètre des molécules des divers éléments des valeurs comprises entre 0,1 et $1 \mu\mu$; ainsi pour l'hydrogène ce diamètre serait de $0^{\mu\mu},14$, d'après Van der Waals; en admettant que le diamètre

des molécules d'argent soit de même ordre, on voit que les épaisseurs évaluées ne correspondent qu'à un petit nombre de molécules superposées ; on a ainsi une limite supérieure de ce diamètre.

Enfin il a étudié comment le retard en question variait avec l'épaisseur de la couche ou avec la couleur de la lumière. Voici les résultats.

Le retard croît avec l'épaisseur, d'abord très rapidement jusqu'à une épaisseur de 4 $\mu\mu$, puis plus lentement jusqu'à une épaisseur de 12 $\mu\mu$, à partir de laquelle il devient constant. Il est plus faible pour le violet que pour le rouge. La valeur constante qu'il atteint est de 0,7 de demi-longueur d'onde, comme l'indique le Tableau ci-joint :

d.	$\lambda = 647$.	$\lambda = 534$.	$\lambda = 455$.
0,8	0,07	0,11	0,08
1,8	0,17	0,28	0,58
2,0	0,30	0,48	0,66
2,5	0,41	0,54	0,66
3,4	0,58	0,63	0,70
8,0	0,68	0,66	0,69
12,1	0,67	0,70	0,70

Enfin l'auteur a étudié sommairement l'influence du milieu sur lequel se produit la deuxième réflexion dans l'argent.

G. MESLIN.

J. BUCHANAN. — On a law of distribution of molecular velocities amongst the molecules of a fluid (Sur la loi de variation des vitesses moléculaires à l'intérieur d'une masse fluide); *Phil. Mag.*, 5e série, t. XXV, p. 165; 1888.

L'auteur étend les propriétés établies par Clerk Maxwell pour les gaz dont le centre de gravité est en repos à une masse fluide réalisant certaines conditions de maximum que nous indiquerons tout à l'heure.

Il commence par définir l'*élément de volume en un point* comme un petit volume entourant ce point. La vitesse *moléculaire* d'un semblable élément est la vitesse du centre de gravité des molécules qu'il renferme. Cela posé, soient dans un élément de

volume au point P, N molécules. Prenons trois axes de coordonnées rectangulaires; désignons par u_n, v_n, w_n les composantes de la vitesse linéaire de la $n^{\text{ième}}$ molécule et soit m_n sa masse.

Nous désignerons par Σ une sommation étendue au volume élémentaire, et par $\int$ une sommation étendue à la masse entière du fluide.

Désignant par E la demi-force vive de la masse entière du fluide, et par a, b, c les composantes de la vitesse moléculaire au point P, nous avons

$$E = \tfrac{1}{2}\int\Sigma(u_n^2 + v_n^2 + w_n^2)m_n, \tag{1}$$

$$\left\{\begin{aligned} a\Sigma m_n &= \Sigma m_n u_n,\\ b\Sigma m_n &= \Sigma m_n v_n,\\ c\Sigma m_n &= \Sigma m_n w_n.\end{aligned}\right. \tag{2}$$

Supposant que le système, animé d'un mouvement initial, soit ensuite abandonné à lui-même et qu'on donne au système de petites variations de vitesses, on peut différencier (1) et (2) :

$$\delta E = 0 = \int\Sigma(u_n\,\delta u_n + v_n\,\delta v_n + w_n\,\delta w_n)m_n, \tag{3}$$

$$\int \delta a\,\Sigma m_n = \int\Sigma m_n\,\delta u_n, \tag{4}$$

$$\int \delta b\,\Sigma m_n = \int\Sigma m_n\,\delta v_n, \tag{5}$$

$$\int \delta c\,\Sigma m_n = \int\Sigma m_n\,\delta w_n. \tag{6}$$

Établissons maintenant la distribution la plus probable des vitesses moléculaires. On peut représenter par $F(u, v, w)$ la probabilité pour qu'une molécule ait des vitesses u, v, w. La probabilité pour que des molécules *indépendantes* aient des vitesses $u_1, v_1, w_1; u_2, v_2, w_2, \ldots$ sera dès lors $F(u_1, v_1, w_1) \times F(u_2, v_2, w_2)\ldots$ ou plus rapidement

$$F_1 F_2 \ldots. \tag{7}$$

Exprimant que cette condition est la plus probable, nous n'avons qu'à écrire

$$\begin{aligned} 0 = &\left(\frac{\partial F_1}{\partial u_1}\delta u_1 + \frac{\partial F_1}{\partial v_1}\delta v_1 + \frac{\partial F_1}{\partial w_1}\delta w_1\right)F_2F_3F_4\ldots\\ &+\left(\frac{\partial F_2}{\partial u_2}\delta u_2 + \frac{\partial F_2}{\partial v_2}\delta v_2 + \frac{\partial F_2}{\partial w_2}\delta w_2\right)F_1F_3F_4\ldots\\ &+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\end{aligned}$$

ou bien, en divisant tous les termes par le produit $F_1 F_2 F_3 \ldots$,

$$(8) \qquad o = \int \sum \frac{1}{F_n}\left(\frac{\partial F_n}{\partial u_n}\delta u_n + \frac{\partial F_n}{\partial v_n}\delta v_n + \frac{\partial F_n}{\partial w_n}\delta w_n\right),$$

Multiplions les équations (3), (4), (5), (6) par $2k$, $-2k\alpha$, $-2k\beta$, $-2k\gamma$ et ajoutons à l'équation (8)

$$(9) \quad \left\{\begin{aligned} \int \sum \Big\{ & \left[\frac{1}{F_n}\frac{\partial F_n}{\partial u_n} + 2km_n(u_n - \alpha)\right]\delta u_n \\ & + \left[\frac{1}{F_n}\frac{\partial F_n}{\partial v_n} + 2km_n(v_n - \beta)\right]\delta v_n \\ & + \left[\frac{1}{F_n}\frac{\partial F_n}{\partial w_n} + 2km_n(w_n - \gamma)\right]\delta w_n \Big\} = -2kf(\alpha\delta a + \beta\delta b + \gamma\delta c)\Sigma m_n. \end{aligned}\right.$$

Nous pouvons choisir k, α, β, γ de façon à annuler le second membre de (9), et les trois multiplicateurs de trois variations arbitraires du premier membre. Nous aurons ainsi

$$(10) \qquad f(\alpha\delta a + \beta\delta b + \gamma\delta c)\Sigma m_n = o,$$

$$(11) \qquad \frac{1}{F}\frac{\partial F}{\partial u} + 2km(u - \alpha) = o,$$

$$(12) \qquad \frac{1}{F}\frac{\partial F}{\partial v} + 2km(v - \beta) = o,$$

$$(13) \qquad \frac{1}{F}\frac{\partial F}{\partial w} + 2km(w - \gamma) = o.$$

Les trois dernières donnent, par intégration,

$$F(u, v, w) = Ce^{-km[(u-\alpha)^2 + (v-\beta)^2 + (w-\gamma)^2]}.$$

En déterminant les constantes et posant $C = B^3$, on trouve

$$\alpha = a, \qquad \beta = b, \qquad \gamma = c, \qquad 1 = B\sqrt{\frac{\pi}{km}}.$$

La condition pour que les vitesses composantes soient comprises entre u, v, w et $u + \delta u$, $v + \delta v$, $w + \delta w$, peut dès lors s'écrire

$$(14) \qquad F(u, v, w) = \left(\frac{km}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-km[(u-a)^2 + (v-b)^2 + (w-c)^2]}\, du\, dv\, dw,$$

forme analogue à celle indiquée par Maxwell. Mais, en introduisant les conditions trouvées ci-dessus dans l'équation (10),

celle-ci devient

$$\int (a\,\delta a + b\,\delta b + c\,\delta c)\Sigma m_n = 0$$

ou

$$(15) \qquad \delta T = 0,$$

en posant

$$T = \tfrac{1}{2}\int (a^2 + b^2 + c^2)\Sigma m_n;$$

T représente l'énergie moléculaire cinétique du fluide, et l'équation (15) exprime que cette énergie passe par un maximum, un minimum, ou un maximum minimum. Donc, lorsque l'énergie d'une masse fluide passe par un maximum, ou un minimum, ou un maximum-minimum, la distribution des vitesses linéaires des molécules est de la même forme que celle indiquée par Maxwell pour les gaz. L. Houllevigue.

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ PHYSICO-CHIMIQUE RUSSE.

Tome XVIII; 1886.

J. BORGMAN. — Sur l'échauffement du verre d'un condensateur par une succession de charges et de décharges, p. 1-8.

La question ci-dessus a été déjà traitée par W. Siemens, par Righi, et par Naccari et Bellati; l'auteur l'a reprise à l'aide d'une méthode plus directe et plus sûre. Une sorte de thermomètre à air différentiel a été formé par deux grands réservoirs cylindriques en verre et un manomètre à pétrole, à trois branches. Le niveau du liquide dans la branche ouverte indiquait la variation de la pression par rapport à celle de l'atmosphère, et les niveaux dans les deux autres permettaient d'apprécier la différence de la tension de l'air des deux réservoirs. Chacun d'eux contenait un condensateur formé par trente tubes en verre, remplis de limaille de laiton et recouverts extérieurement par de l'étain en feuilles. Pour pouvoir apprécier l'influence de l'échauffement des conducteurs à l'aide desquels les condensateurs recevaient leurs charges, l'un d'eux a été muni de conducteurs plus résistants que l'autre; néanmoins ce dernier produisait un échauffement plus considérable que le pre-

mier, à conditions égales. L'électricité a été fournie par une bobine de Ruhmkorff, et le courant mesuré par un électrodynamomètre. L'échauffement observé est à peu près proportionnel au carré de la différence des potentiels mesurant la charge des condensateurs.

J. BORGMAN. — Note sur la manière d'exposer le deuxième théorème de Kirchhoff, relatif aux courants dérivés, p. 8-12.

La manière d'exposer le théorème cité, que l'on trouve dans la majeure partie des Cours de Physique, présente des difficultés pour les novices, à cause d'une supposition qu'elle contient implicitement. Notamment, on fait confondre dans le diagramme du circuit les points de bifurcation avec ceux où la solution de continuité des potentiels a lieu, ce qui n'est pas conforme aux cas usuels. L'auteur propose de faire précéder l'exposition du théorème de Kirchhoff par le lemme suivant : le courant dans une série linéaire de conducteurs, aux points de jonction desquels il y a des solutions de continuité du potentiel, peut être exprimé par le rapport de la somme de toutes les différences de potentiel à la somme de toutes les résistances. Cela posé, il est évident que l'on a le droit de transporter le lieu de la solution de continuité du potentiel au point voulu du conducteur considéré, et d'appliquer l'exposition usuelle du théorème au cas réel.

P. BACHMETIEFF. — Contribution à la théorie de l'influence des déformations mécaniques et thermiques des corps sur leur magnétisme, p. 31-47.

En confrontant les faits connus, l'auteur arrive à considérer le magnétisme d'un corps comme fonction du frottement intérieur entre les aimants moléculaires dont il est constitué, de leur influence mutuelle, de l'amplitude et de la période de leurs vibrations. Cette supposition est assez souple pour que l'auteur puisse l'appliquer à l'explication d'un grand nombre de faits, même contradictoires en apparence.

P. BACHMETIEFF. — Recherches sur la thermo-électricité, p. 47-51.

L'auteur a trouvé que les variations de la force électromotrice

thermo-électrique entre deux pièces d'un même métal, dont l'une est soumise à une compression et l'autre à une extension, sont de même sens que les variations simultanées de leur magnétisme. Par conséquent, le fer étiré fortement, de manière à dépasser le maximum de son magnétisme, peut être indifférent par rapport au fer étiré faiblement.

G. SOUSLOFF. — La loi de résistance du milieu déduite de la théorie cinétique des gaz, p. 79-93.

La loi de Maxwell, avec quelques restrictions, a donné à l'auteur la possibilité d'exprimer, en fonction de la vitesse du corps, de la vitesse des molécules du gaz et de diverses constantes, la loi de la résistance du gaz au mouvement rectiligne d'un élément plan, d'une sphère, et d'un corps formé par deux cônes unis par leurs bases. Les formules définitives ne sont pas encore réduites par l'auteur à une forme susceptible de confrontation directe avec l'expérience.

N. KOBYLINE et FÉRÉCHINE. — Propriétés magnétiques des mélanges de poudre de fer et de carbone, p. 107-123.

Les expériences des auteurs se rapportent à divers mélanges de limaille fine de fer (de *ferrum alcoolisatum* des pharmaciens) et de poudre de charbon de bois. Les mélanges ont été introduits consécutivement dans le même tube en laiton, de capacité constante, que l'on plaçait dans une longue bobine magnétisante; un magnétomètre à miroir servait à déterminer le moment magnétique. Les moments magnétiques temporaires d'un même volume des divers mélanges croissent plus que proportionnellement à la quantité de fer contenue; l'accroissement est plus marqué pour les grandes forces du courant magnétisant que pour les forces faibles. Les moments temporaires rapportés à l'unité de masse des mélanges croissent, au contraire, moins que proportionnellement à leurs densités. Quant aux moments résiduels, ils sont en général bien faibles; néanmoins, on peut constater qu'ils croissent un peu plus vite que les forces magnétisantes, et qu'ils sont plus grands pour les mélanges plus riches en fer que pour les plus pauvres.

Mais le rapport du moment magnétique résiduel, rapporté à l'unité de masse du fer, au moment temporaire est plus grand pour les mélanges assez riches en fer que pour le fer pulvérulent pur.

D. DIACONOFF. — Projet d'un nouveau micromètre oculaire, p. 120-123.

L'auteur propose de munir le micromètre oculaire ordinaire, tracé sur verre, d'une pièce mobile, également en verre et formant vernier.

G. WOULF. — Nouvelle méthode pour mesurer l'angle de rotation du plan de polarisation, p. 123 et 126.

En développant une idée émise par M. Bertin, l'auteur a trouvé la possibilité de mesurer d'une manière simple et précise la rotation du plan de polarisation d'un rayon lumineux à l'aide du compensateur Babinet.

M. BARDSKY. — Définition de la chaleur de formation des composés chimiques par les données de l'observation de leur dissociation, p. 142-149.

M. Peslin a déjà appliqué l'équation de Clapeyron au calcul de la chaleur latente de la dissociation du carbonate de chaux, en comparant ce phénomène à l'évaporation. L'auteur remarque que cette analogie est seulement apparente, et que l'on a le droit d'appliquer l'équation de Clapeyron uniquement aux corps solides ou liquides, produisant un gaz dont l'élasticité est fonction de la température seule et non à un composé lui-même gazeux. Mais, en raisonnant d'après les principes de la théorie mécanique de la chaleur, l'auteur parvient à établir l'expression générale du travail nécessaire pour amener le corps capable de dissociation, d'un volume à un autre, à température constante. Les données expérimentales, nécessaires pour vérifier ces formules par l'expérience, nous manquent encore à présent.

C. TCHEHOWITSCH. — Détermination du lieu de l'image d'un point lumineux, vu par réfraction dans un milieu réfringent limité par des surfaces planes, p. 150-168.

L'auteur remarque que la question citée n'est pas ordinairement traitée dans les Cours de Physique, quoiqu'elle se présente de soi-même à l'esprit de l'étudiant, et expose par conséquent une solution élémentaire de plusieurs cas de ce problème, ainsi que leurs constructions géométriques. On peut définir le lieu de l'image d'un point, placé à la distance du point d'incidence, par l'intersection de deux rayons voisins entrant simultanément dans l'œil de l'observateur. En désignant respectivement par a, $a+f$, b, $b+g$ les angles d'incidence et de réfraction que ces deux rayons forment en tombant sur le plan de séparation des deux milieux d'indice relatif n, l'auteur établit pour la distance f de l'image au point d'incidence du rayon principal la formule suivante :

$$f = nd\frac{\cos^2 b}{\cos^2 a}.$$

En répétant le même raisonnement pour un milieu d'épaisseur AB, limité par deux surfaces planes, l'auteur trouve

$$f_1 = d + \frac{\mathrm{AB}}{n}\,\frac{\cos^2 a}{\cos^2 b},$$

c'est-à-dire que la distance f_1 de l'image au point d'émergence du rayon dirigé vers l'œil est égale à la somme de la distance d et de la distance de l'image du point d'incidence du rayon sur la première surface du milieu.

La même formule s'applique au cas du minimum de déviation par le prisme, si l'on désigne cette fois par AB la distance parcourue par le rayon dans le prisme. Pour le cas général, on a la formule plus compliquée suivante :

$$f_1 = d\frac{\cos^2 b}{\cos^2 a}\,\frac{\cos^2 a'}{\cos^2 b'} + \frac{\mathrm{AB}}{n}\,\frac{\cos^2 a_1}{\cos^2 b_1}.$$

W. ROSEMBERG. — Appareil universel pour les démonstrations d'Optique, p. 168-173.

On a fait remarquer à l'auteur que la position horizontale de son appareil (déjà connu à Paris du temps de l'Exposition universelle, ainsi que par l'emploi qu'en a fait M. Gariel) ne permet pas de faire la démonstration à tout l'auditoire à la fois. Maintenant, l'auteur a changé la construction de son appareil, de manière que les rayons lumineux viennent dessiner leur chemin sur un plan vertical; le même instrument permet aussi d'opérer dans un plan horizontal.

N. SLOUGUINOFF. — Deuxième loi de Kirchhoff déduite du principe de la conservation de l'énergie, p. 177-182.

La quantité d'énergie produite par le courant dans un système de $n-1$ conducteurs linéaires ayant n points d'intersection peut être exprimée par les équations

$$W = \Sigma_{p,q} I_{p,q} E_{p,q} \qquad \text{et} \qquad W = \Sigma_{p,q} R_{p,q} I^2_{p,q}.$$

Les intensités des courants $I_{p,q}$ sont déterminées d'autre part par les n équations connues

$$\sum_{i=1}^{i=n} I_{i,p} = 0.$$

D'après le principe de la conservation de l'énergie, la quantité W doit être constante quel que soit le système de courants $I_{p,q}$, si tous les $E_{p,q}$ et les $R_{p,q}$ sont constants; par conséquent, les variations

$$\delta W = 0 \qquad \text{et} \qquad \sum_1^n \delta I_{p,i} = 0.$$

En développant ces formules et en pratiquant l'élimination par la méthode des coefficients indéterminés, l'auteur obtient les équations de Kirchhoff.

F. CHIDLOWSKI. — **Méthode pour déterminer l'humidité de l'air et la quantité d'acide carbonique qu'il contient à l'aide de la diffusion à travers une cloison poreuse**, p. 182-205.

Après avoir discuté et en partie répété les expériences de MM. Dufour, Puluj, Kundt et Merget, l'auteur s'est assuré que l'on peut baser sur les lois de la diffusion des méthodes sûres et précises pour déterminer la composition d'un mélange de gaz et de vapeur. Il suffit pour cela de s'arranger de manière à avoir toujours une atmosphère de composition constante d'un côté de la cloison produisant la diffusion. L'appareil de l'auteur est composé d'un vase cylindrique de verre, à bord rodé, dont la partie supérieure communique à un manomètre sensible. Ce cylindre est recouvert d'une rondelle de verre rodée et munie d'une large ouverture, fermée par une plaque de porcelaine dégourdie, bien cimentée. La plaque est recouverte d'une cloche tubulée, dont le bord rodé repose sur la rondelle de verre; l'intérieur de la cloche communique avec l'atmosphère et contient un thermomètre sensible. Si l'on verse de l'acide sulfurique concentré dans le cylindre, et que l'on place du papier mouillé d'eau dans la cloche, on voit le niveau baisser dans la branche du manomètre communiquant avec le cylindre et rester stationnaire tout le temps que la température reste constante. La dépression a étant proportionnelle à la pression partielle v de la vapeur d'eau saturée à la température t, on n'a qu'à répéter l'expérience à des températures diverses pour avoir les constantes de l'appareil correspondantes. Si l'on éloigne la cloche, de manière à faire arriver l'air atmosphérique, de température t, en contact immédiat avec la cloison poreuse, on trouvera l'humidité relative h de cet air par la formule

$$h = 100\frac{b}{av}.$$

Quand l'humidité est faible, l'appareil devient plus sensible, si l'on met de l'eau distillée au lieu de l'acide et que l'on observe l'élévation du niveau dans la branche intérieure du manomètre.

Le même appareil peut aussi servir à la détermination de l'acide carbonique. Pour cela, il faut verser une solution de soude caustique au fond du cylindre, au lieu de l'acide, placer du papier

humecté d'eau dans sa partie supérieure, et laisser en place la cloche chargée de papier humide. L'air étant saturé de vapeur sous la cloison aussi bien qu'au-dessus d'elle, l'élévation du niveau du liquide manométrique sera proportionnelle à la seule tension partielle de l'acide carbonique de l'air. La précaution de saturer d'humidité l'air du cylindre est urgente, car l'affinité de la solution concentrée de soude caustique pour la vapeur d'eau est suffisante pour produire à elle seule une dénivellation appréciable.

N. JOUKOWSKY. — Sur la théorie hydrodynamique du frottement des surfaces bien lubrifiées, p. 209-216.

M. Joukowsky remarque que les auteurs qui traitent la question du frottement d'un tourillon sur ses coussinets à l'aide des formules de l'Hydrodynamique oublient pour ainsi dire la force équilibrant la pression de l'axe sur les coussinets. Au moins, la pression hydrodynamique de la couche lubrifiante ne peut jouer ce rôle, car elle est supposée constante le long de toute la couche, et elle est égale à la pression atmosphérique sur le contour de chaque coussinet.

Pour tourner la difficulté, l'auteur considère chaque coussinet comme évidé au milieu et formant sur son contour un interstice capillaire, d'épaisseur inégale, avec la surface de l'axe. A cause du frottement entre le liquide et la surface du tourillon, le liquide est forcé d'entrer dans l'espace formé par le coussinet et le tourillon et d'y développer une pression plus ou moins considérable. Cette supposition permet à l'auteur de mener à bout tout le calcul.

J. BORGMAN. — Expériences sur la propagation du courant électrique dans l'air, p. 216-239 (1).

On sait qu'un électroscope mis en connexion avec une flamme isolée indique facilement la présence de l'électricité dans l'air d'une salle à l'autre bout de laquelle on fait tourner une machine électrostatique. Les expériences de l'auteur avaient pour but de décider si le transport d'électricité se produit dans cette

(1) *Voir* la *Lumière électrique* de 1886.

expérience par convection, ou s'il s'établit un véritable courant d'électricité dans l'air. Une machine de Töppler-Voss, mise en mouvement à la main, servait de source, deux galvanomètres à réflexion étaient employés comme instruments de mesure. Le courant produisant une déflexion d'une division de l'échelle avait l'intensité de $5{,}99 \times 10^{-8}$ ampères pour le premier galvanomètre, de $2{,}21 \times 10^{-8}$ ampères pour le deuxième, et de $2{,}05 \times 10^{-9}$ ampères pour ce dernier, quand il a été muni d'un aimant astatisant fixe. L'un des deux conducteurs de la machine et l'un des deux bouts du fil du galvanomètre étaient en connexion avec la terre, et les deux autres communiquaient chacun avec la flamme d'une lampe à alcool ou à gaz, isolée. Le galvanomètre commença à indiquer une déviation permanente dès le moment de la mise en marche de la machine; la déviation restait constante tout le temps que la vitesse de la machine ne variait pas, mais elle changeait de signe quand on changeait le signe de l'électricité fournie à la flamme. La déviation produite par le courant diminuait de trois cents divisions de l'échelle à deux quand on faisait varier la distance des brûleurs de $0^{mm},3$ à $2^{mm},5$. Un écran isolé, placé entre les deux brûleurs, diminue notablement l'intensité du courant, mais un écran conducteur, non isolé, le réduit presqu'à zéro. Les mêmes phénomènes se reproduisent quand on emploie des pointes isolées au lieu de flammes, mais l'intensité du courant est notablement diminuée dans ce cas.

Dans une deuxième série d'expériences, l'auteur formait deux solutions de continuité dans le circuit : le fil d'un galvanomètre était intercalé entre le deuxième et le troisième brûleur et celui du deuxième galvanomètre entre le quatrième brûleur et la terre. Les indications des deux galvanomètres ont été toujours à peu près proportionnelles; mais le courant indiqué par le second diminuait rapidement avec l'accroissement des distances des flammes. Une pile de 120 éléments Zn | Cu pouvait remplacer la machine, mais l'effet était bien moindre.

Le courant alternatif d'une bobine de Ruhmkorff se propage de même : l'auteur l'a constaté en employant le téléphone au lieu du galvanomètre. Dans ce cas, une grande surface conductrice, munie de pointes et mise en communication avec le téléphone, accumule

plus de courant qu'une flamme et permet d'opérer à des distances plus grandes, allant à 11^m.

S'il existe dans l'air un courant d'électricité continu, il doit agir sur une aiguille aimantée. L'auteur a constaté ce fait en plaçant son galvanomètre entre les deux flammes alignées dans le méridien magnétique. Dès le commencement de l'expérience, le galvanomètre accusa une déflexion permanente de cinq à six divisions changeant de sens avec le changement de sens du courant dans l'air.

Ces faits ont conduit l'auteur à énoncer l'idée que l'électricité atmosphérique a peut-être son origine dans les réactions chimiques qui se produisent dans les profondeurs de la Terre. L'immense quantité de pointes que présentent les formes des plantes est plus que suffisante pour pouvoir faire passer l'électricité de la Terre dans l'air à une place, et réciproquement à une autre.

D. GOLDHAMMER. — Théorie de la propagation et de la dispersion de la lumière dans les cristaux, p. 239-268.

W. Thomson a exposé en 1884 une élégante théorie de la dispersion de la lumière dans les milieux isotropes (¹). Appliquée à un milieu anisotrope, cette théorie a donné à son auteur des résultats erronés. M. Goldhammer a remarqué que la cause de l'insuccès résidait dans l'approximation insuffisante du calcul de M. Thomson. En conservant dans ces propres calculs les membres d'ordre plus élevé, il a été conduit à des résultats parfaitement concordants avec l'expérience de même qu'avec la théorie de Fresnel.

W. Thomson suppose que chaque corps est composé d'éther lumineux dans lequel sont disséminées les molécules de la matière, infiniment petites par rapport à leurs distances mutuelles, qui sont à leur tour infiniment petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière. Chaque molécule est composée d'un système de $i+1$ enveloppes sphériques, concentriques, absolument rigides, de densités croissantes, m_1, m_2, m_i, m_{i+1}. Entre l'enveloppe m_1 et l'éther

---

(¹) Sir W. Thomson, *Lectures on molecular dynamique out the wave theorie of light*, Sten. Rep. by Harthaway. Baltimore, 1884.

environnant, ainsi qu'entre chaque paire d'enveloppes consécutives, il existe des forces proportionnelles aux déplacements, qui empêchent ces enveloppes de s'approcher l'une de l'autre. Dans un milieu isotrope, ces forces sont disposées de manière qu'un déplacement de l'enveloppe extérieure produit une force tendant à ramener le système dans sa position initiale, et indépendante de la direction de ce déplacement.

M. Goldhammer ajoute à ces suppositions de W. Thomson la supposition que pour un corps cristallisé il n'existe que trois directions, normales entre elles, pour lesquelles la direction de la force résultante coïncide avec celle du déplacement : ce sont les axes d'élasticité du milieu. Cela posé, l'auteur s'occupe des équations qui déterminent le mouvement d'une onde plane, constituée par des vibrations transversales à la direction de la propagation de l'éther et des enveloppes des molécules matérielles. Il trouve, successivement, que chaque onde incidente de direction arbitraire se divise dans le milieu en deux ondes dont les directions de vibrations sont perpendiculaires l'une à l'autre, et que ces deux ondes se propagent avec des vitesses différentes. Les ellipsoïdes d'élasticité, calculés d'après la nouvelle théorie, sont identiques avec ceux de Fresnel; les systèmes d'équations, déterminant la surface d'onde, permettent d'entrevoir l'analogie parfaite des propriétés de cette surface avec celles de la surface de l'onde de Fresnel.

En employant la méthode dont W. Thomson a fait usage pour traiter la dispersion d'un corps isotrope, l'auteur parvient à des formules qui permettent de calculer les valeurs numériques des indices de réfraction du spath d'Islande pour diverses lignes de Fraunhofer, indices déterminés expérimentalement par M. Mascart. Les valeurs ainsi calculées ne diffèrent que de quelques unités de la quatrième décimale des données de M. Mascart.

N. HESEHUS. — Sur la loi de la variation de l'intensité du son par rapport à la distance, p. 268-274.

L'auteur a entrepris une série d'expériences sur la loi de la variation de l'intensité du son avec la distance, en employant comme source des grelots sphériques de $1^{cm},5$ de diamètre, dont l'identité

a été bien vérifiée préalablement. Les expériences ont été exécutées dans une grande prairie, par la méthode connue de Delaroche et Duval. La loi des carrés de la distance ne se vérifie qu'à la condition que la distance soit assez considérable par rapport aux dimensions du corps sonore et à la longueur de l'onde du son; dans les expériences de l'auteur cette distance était supérieure à dix pas.

L'auteur trouve dans les résultats qu'il a observés des raisons suffisantes pour critiquer et expliquer les résultats erronés que M. Vierordt (1) a publiés sur le même sujet. Notamment, cet auteur a expérimenté à des distances trop petites, de 2^{cm} à 55^{m}; les résultats correspondant à des distances de 2^{cm} à 2^{m} donnent une variation d'intensité encore moins prononcée que la proportionnalité inverse de la distance, trouvée comme moyenne de toute la série.

L'appareil employé par M. Vierordt a encore plus contribué à fausser ses résultats. C'était un *pendule sonore,* constitué par une planchette et une boule qu'on pouvait laisser tomber dessus, de diverses hauteurs. Les vibrations de l'appareil devaient se communiquer à la table qui le supportait, de manière à augmenter encore les dimensions du corps sonore et à le rendre irrégulier. Mais, en revanche, le *pendule sonore* produit un son dont la force s peut être calculée par la formule $s = ph^{\varepsilon}$; p représente ici le poids de la boule, h la hauteur de la chute et ε une constante, déterminée par l'expérience.

Th. SCHWEDOFF. — Le rôle de l'Hydrodynamique dans la théorie des cyclones, p. 279-295.

L'auteur remarque qu'un cyclone engendré, d'après l'hypothèse de M. Faye, dans les régions supérieures de l'atmosphère, devrait produire une succion de bas en haut. Une expérience directe, faite dans un vase cylindrique contenant des dissolutions de chlorure de calcium, de densité 1,8, de chlorure de sodium, de densité 1,5 et de carbonate de soude, de densité 1,3, en couches horizontales superposées dans l'ordre de leurs densités, confirma complètement cette remarque.

---

(1) K. Vierordt, *Wied. Ann.,* 1883, et brochure : *Die Schall- und Tonstärke,* publiée en 1885.

Mais la théorie peut reconcilier les parties : elle conduit à la conclusion que les cyclones fermés, seuls, jouissent d'une stabilité absolue, dans un liquide dépourvu de frottement, et relative dans un liquide réel. Sans cette condition, le cyclone se dissipe rapidement, ce que l'on observe journellement sur les tourbillons de poussière des rues; par conséquent, un cyclone atmosphérique, pour être stable, doit se manifester à la fois sur toute la hauteur de l'atmosphère, de manière à être fermé par la surface de la Terre et par le vide interplanétaire. En analysant les diverses conséquences de la théorie hydrodynamique du mouvement tourbillonnaire, M. Schwedoff explique plusieurs phénomènes accessoires, accompagnant les cyclones.

O. CHWOLSON. — Études photométriques sur la diffusion intérieure de la lumière, II, p. 93-101 (1).

Un milieu opalin, éclairé par transmission, devient lui-même source de lumière. Il va sans dire que la loi des carrés des distances ne s'applique plus au cas d'une plaque de cette sorte, placée sur le trajet des rayons, mais que l'intensité I pourra être exprimée par la formule

$$I = \frac{C}{a^2 b^2},$$

si l'on désigne par a et b les distances de la plaque à la source et à l'écran, et par C une constante. L'objet des expériences de l'auteur était d'étudier, à l'aide du nouvel uranophotomètre de Wild, les propriétés du verre opalin et du verre émaillé. Voici quelques résultats de ces recherches. Une pièce de verre opalin, assez douce pour qu'on ne puisse voir à travers le contour d'une flamme, émet une lumière dont l'intensité est inversement proportionnelle au carré de sa distance à la source. La lumière se propage dans une plaque opaline toujours normalement à sa surface, quel que soit l'angle d'incidence, et la lumière polarisée redevient naturelle après l'avoir dépassée. La lumière émise obliquement par une plaque opaline décroît plus vite que proportionnellement au cosinus de l'angle d'émergence; la loi du décroissement est indépendante de l'angle d'incidence de la lumière de la source,

(1) Le Mémoire est imprimé *in extenso* dans le *Bull. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, t. XXXI, p. 213-261.

si l'épaisseur de la plaque est suffisante. Une plaque suffisamment mince laisse passer une partie des rayons polarisés ; la quantité de ces rayons reste à peu près constante quand on fait varier les angles d'incidence et d'émergence, de manière que l'angle de déviation des rayons reste constant. Une plaque de verre émaillé se comporte comme le verre opalin mince.

J. MESTCHERSKY. — Calcul de la pression exercée par un courant de liquide sur deux parois planes, formant un coin, p. 327-365.

Le Mémoire contient une étude analytique générale sur le sujet, faite par la méthode de Helmholtz-Kirchhoff.

N. PIROGOFF. — Principe de la théorie cinétique des gaz polyatomiques. Publié comme supplément au journal.

Le Mémoire est une édition revue et complétée des travaux antérieurs de l'auteur sur la théorie cinétique des gaz.

W. Lermantoff.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Philosophical Magazine.

5e série, t. XXV; avril 1888.

L. Bell. — *La longueur d'onde absolue de la lumière*, p. 245.

R. Abercromby. — *Observations sur la hauteur, la longueur et la vitesse des ondes de l'Océan*, p. 263.

T. Sterry Hunt. — *Le poids intégral de l'eau*, p. 269.

H.-W. Watsen. — *Note sur la force électromotrice dans les conducteurs en mouvement*, p. 271.

W. Haldane Gee et H. Holden. — *Expériences sur l'électrolyse*; 1re Partie : *Changement de densité de l'électrolyte aux électrodes*, p. 276.

S.-P. Thompson. — *Machine électrique à gouttes modifiée*, p. 283.

H. Tomlinson. — *Effet de l'aimantation sur les propriétés thermo-électriques et autres du bismuth*, p. 285.

Th.-H. Blakesley. — *Méthode pour déterminer la différence entre la phase des deux courants harmoniques d'électricité, de même période*, p. 295.

J.-F. Heyes. — *Valence, validité et affinité résiduelle*, p. 297.

F.-J. Smith. — *Application de la puissance hydraulique aux pompes à mercure*, p. 313.

A. Righi. — *Phénomènes électriques développés par la radiation*, p. 314.

MAI 1888.

SUJET MIS AU CONCOURS POUR LE PRIX BENEKE.

Pour l'année 1891, la Faculté de Philosophie de l'Université de Goettingue propose le sujet suivant :

L'importance fondamentale que présente la loi de l'entropie dans l'étude théorique des phénomènes physiques ou chimiques qui sont liés à une production ou à une absorption de chaleur a été, dans ces dernières années, de plus en plus mise en évidence. Les recherches sur la loi de l'énergie, qui ont été faites à l'occasion du sujet du prix Beneke de 1884, ont prouvé que la loi de l'entropie est le complément indispensable de la loi de l'énergie. En même temps, les travaux dont l'objet est d'établir la loi de l'entropie sur les principes généraux de la Mécanique ont fait récemment des progrès essentiels. En conséquence, il semble qu'*une exposition d'ensemble de toutes les questions relatives à la loi de l'entropie* soit particulièrement désirable à notre époque.

Une semblable exposition devrait présenter, en premier lieu, le développement de la démonstration expérimentale de la loi de l'entropie, en y joignant une étude soignée et une exacte appréciation des travaux de Carnot; puis, elle aurait à examiner les recherches relatives aux relations de la loi de l'entropie avec les principes généraux de la Mécanique, en en faisant non seulement l'historique, mais encore la critique; enfin, elle contiendrait un compte rendu général de l'ensemble des applications que l'on a faites de la loi de l'entropie à la théorie des phénomènes physiques ou chimiques.

Les écrits présentés au concours doivent être rédigés en allemand, en latin, en français ou en anglais; ils doivent être accompagnés d'une enveloppe cachetée renfermant le nom, la profession et la demeure de l'auteur; le manuscrit et l'enveloppe doivent porter une même devise.

Les manuscrits sont reçus **jusqu'au 31 août 1890**, à la Faculté de Philosophie de Gœttingue.

Les prix seront décernés le 11 mars 1891, jour anniversaire de la naissance du fondateur, en séance publique de la Faculté de Philosophie.

Le premier prix est de 1700 marks, le second de 680 marks.

Les travaux couronnés demeurent la propriété exclusive des auteurs.

La feuille qui porte le titre d'un manuscrit soumis au concours doit porter aussi la désignation de l'adresse à laquelle le manuscrit doit être retourné, dans le cas où il ne serait pas jugé digne d'un prix.

Les sujets des prix pour lesquels les manuscrits doivent être envoyés *avant le 31 août* 1888, ou bien *avant le 31 août* 1889, sont respectivement indiqués dans les *Nachrichten der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*: année 1886, nº 8, et année 1887, nº 5.

TABLE DES MATIÈRES.

MAI 1888.

(*Voir* la suite à la page 3.)

11139 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

JOURNAL

DE PHYSIQUE

THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER,

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLUARD, ANDRÉ, ANGOT, BAILLAUD, H. BECQUEREL, BENOIT, BERTHELOT,
BERTRAND, BICHAT, BLONDLOT, BOURBOUZE,
BOUTAN, BRANLY, BRILLOUIN, BRISSE, CAILLETET, CASPARI,
CHAUTARD, CROVA, DAGUENET, DAMIEN, DECHARME, DEPREZ, DUFET,
DUHEM, DUTER, ÉLIE, FERNET, FOUSSEREAU, GARIEL, GERNEZ, GOUY, GRÉHANT,
GUEBHARD, GRIPON, JOUBERT, KROUCHKOLL, LEDUC, LEMOINE, LESPIAULT,
LIPPMANN, J. MACÉ DE LÉPINAY, MALLARD, MAREY, MARIÉ-DAVY, MAURAT,
MERCADIER, MOUTIER, NEYRENEUF, PELLAT, RAYET, RESAL, RIVIÈRE,
DE ROMILLY, SARRAU, SEBERT, VIOLLE, WOLF.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VIII. — JUIN 1888.

PARIS,

AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,

40, RUE D'ULM, 40.

Toutes les réclamations doivent être adressées à M. Brisse, 55, rue de Bécon, à Courbevoie (S

Le *Journal de Physique théorique et appliquée* paraît chaque mois et forme par an un volume grand in-8 de 36 feuilles, avec figures dans le texte. Les seize premiers volumes, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887 se vendent séparément .... 15 fr.

Les abonnements sont annuels et partent de janvier.

Prix pour un an (12 numéros) :

Paris et pays faisant partie de l'Union postale.............. 15 fr.
Autres pays.. 17

On s'abonne dans tous les bureaux de poste, au nom de M. Ch. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

Tout ce qui concerne la rédaction doit être adressé à M. Bouty, rue du Val-de-Grâce, 9.

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé à M. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

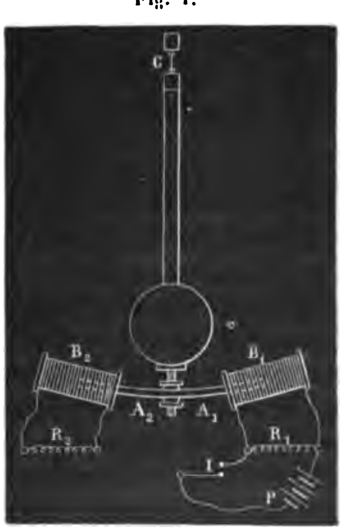
SUR LA SYNCHRONISATION DES HORLOGES DE PRÉCISION ET LA DISTRIBUTION DE L'HEURE;

PAR M. A. CORNU.

Les études théoriques et expérimentales relatives à la synchronisation des systèmes oscillants (*Journal de Physique*, t. VI, p. 445 et 452) s'appliquent immédiatement aux horloges de précision et à la distribution de l'heure. Je décrirai brièvement la construction et les propriétés d'un dispositif très simple, applicable à toute espèce d'appareils oscillants et réalisant les conditions théoriques dans lesquelles le problème de la synchronisation a été résolu.

Dispositif général. — On fixe transversalement à la tige du balancier à synchroniser (*fig.* 1), au-dessous (ou au-dessus) de la

Fig. 1.



lentille et dans le plan d'oscillation, un barreau aimanté $A_1 A_2$ courbé suivant une circonférence concentrique à la suspension C : deux bobines en bois ou en ébonite, couvertes de fils de cuivre isolé $B_1 B_2$, enveloppent respectivement les extrémités de ce bar-

reau; leurs axes coïncident avec la direction moyenne de déplacement du pôle correspondant. L'une de ces bobines B_1 reçoit le courant électrique synchronisant (*liaison synchronique*) et fonctionne *par attraction* sur le pôle d'aimant qu'elle enveloppe; l'autre B_2, fermée sur une résistance convenable R_2, produit, par l'action inductrice de l'autre pôle, l'amortissement nécessaire à la synchronisation [1].

Si la longueur du barreau et celle des bobines sont suffisamment grandes relativement à l'amplitude du déplacement des pôles, les portions utilisées du champ magnétique des bobines ont une intensité sensiblement uniforme: on réalise ainsi d'une manière pratiquement rigoureuse les trois forces capables de produire la synchronisation (*loc. cit.*, p. 445), savoir :

1° Force principale (composante du poids) proportionnelle à l'écart;

2° Force perturbatrice (amortissement) proportionnelle à la vitesse;

3° Force additionnelle (liaison synchronique) d'intensité périodique, indépendante de la position du système.

Éléments de réglage. — Courant. — Le courant synchronisant lancé à chaque période Θ par l'horloge directrice (figurée ici par le contact-distributeur I dans le circuit de la pile P) peut être réglé de plusieurs manières :

1° Par le nombre et la grandeur des couples de la pile;

2° Par la durée de l'émission du courant;

3° Par la dérivation R_1 reliant les extrémités des fils de la bobine B_1.

La pile n'a pas besoin d'être très énergique : l'action électromagnétique de la bobine, étant tangentielle et s'exerçant à l'extrémité d'un long bras de levier, est très puissante; aussi reconnaît-on, dès les premiers essais, qu'un courant extrêmement faible (quelques millièmes d'ampère) suffit pour mettre en mouvement

---

[1] Ce dispositif, en apparence identique à celui de Jones et à d'autres plus récents, en diffère par l'utilisation d'une bobine comme *amortisseur;* condition essentielle, dont l'importance n'avait pas encore été signalée.

un balancier de plusieurs kilogrammes partant du repos. C'est un des avantages les plus précieux de ce dispositif : il le doit à deux particularités qu'il importe de mettre en lumière.

L'action électromagnétique d'une bobine donnée est proportionnelle au produit de l'intensité du courant par la masse magnétique du pôle d'aimant sur lequel elle agit. On dispose donc, par le choix du barreau aimanté, d'un facteur qui permet de multiplier la force électromagnétique par un nombre considérable. Mais on dispose encore ici d'un autre facteur, la durée de l'émission du courant : en effet, le courant n'a pas besoin d'être instantané (*voir* les remarques *loc. cit.*, p. 457 et 462); or, dans le cas où l'amortissement est notable, cette durée peut s'étendre utilement jusqu'à une demi-période. Grâce à ces deux multiplicateurs, on pourrait diminuer en quelque sorte indéfiniment l'intensité du courant, si l'on n'était pas limité par certains phénomènes secondaires et par la nécessité de laisser à cette intensité une valeur suffisante pour le fonctionnement des électro-aimants (enregistreurs, relais, parleurs, téléphones, etc.) qu'il est utile de maintenir dans le circuit.

L'emploi des courants faibles est avantageux à bien des points de vue : l'un des principaux est d'éviter les étincelles d'extra-courants de rupture, qui altèrent à la longue les surfaces de contact (en platine pur) du distributeur; l'addition d'un condensateur Fizeau ou d'une résistance électrolytique polarisable [1] en dérivation aux bornes du distributeur achève d'assurer la conservation parfaite des contacts.

La dérivation R_1 est aussi un palliatif des extra-courants de la bobine B_1 ; elle fournit, en outre, un réglage facile de l'action électromagnétique indépendant de celui de la pile et du distributeur, avantage très grand lorsque l'horloge distributrice se trouve à une grande distance de l'appareil synchronisé. Il ne faut pas oublier que cette dérivation ferme d'une manière permanente le circuit de la bobine B_1 et la fait agir comme amortisseur concurremment avec la bobine B_2.

---

(1) Le *coupe-courant* de M. d'Arsonval, formé de deux fils de fer plongeant dans quelques centimètres cubes d'une solution aqueuse de potasse, est un excellent dispositif : on en règle le nombre d'après l'étincelle de rupture; avec les courants dont il est ici question, un seul suffit en général.

Réglage de l'amortissement. — La valeur de l'amortissement est corrélative de celle du courant employé : en effet, plus l'amortissement est faible, moins la force motrice synchronisante a besoin d'être énergique. Il semble donc qu'on ait intérêt à employer un amortissement et un courant aussi faibles que possible pour économiser les piles et ménager les contacts du distributeur. Mais, d'un autre côté, plus l'amortissement est grand, plus la durée du régime variable est courte (*loc. cit.*, p. 446), par conséquent, plus la synchronisation est rapide, parfaite et indépendante des variations inévitables du courant synchronisant : c'est donc l'amplitude de ces variations anomales qui déterminera la grandeur de l'amortissement à employer; de sorte que, en dernière analyse, le réglage cherché dépendra presque exclusivement des conditions pour ainsi dire *télégraphiques* du circuit.

Le critérium d'un synchronisme parfait est, en effet, la constance de l'amplitude du balancier synchronisé : cela résulte des expressions (13) et (14) (*loc. cit.*, p. 459) qui donnent l'amplitude $\mathfrak{A}$ et la phase γ limites :

$$(13)\qquad \mathfrak{A} = \frac{u\mathrm{T}}{2\pi(\theta - \mathrm{T})}\sin\gamma,$$

$$(14)\qquad \tang\gamma = \frac{2\pi}{\alpha\theta}\,\frac{\theta - \mathrm{T}}{\mathrm{T}} = \frac{2\pi}{\alpha\mathfrak{C}}.$$

On reconnaît aisément, en se reportant à la démonstration et à la *fig.* 2, que les erreurs de synchronisme ne sont à redouter que pendant les régimes variables accidentels survenus à la suite d'un changement dans la grandeur moyenne de l'action synchronisante u. C'est pour cela qu'on a intérêt à réduire autant que possible la durée de ces régimes variables par la grandeur de l'amortissement.

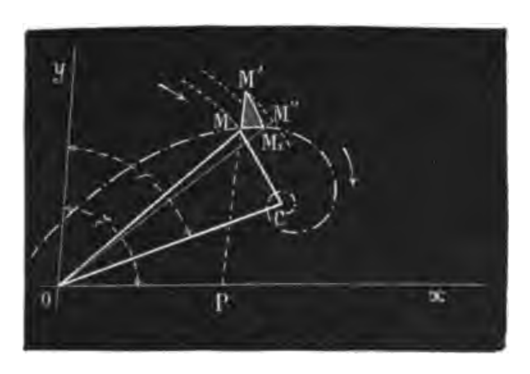
Il est important de remarquer que, dès qu'un nouveau régime permanent est atteint (amplitude redevenue constante), toute trace de la perturbation disparaît, si la perturbation n'a porté qne sur la force synchronisante u, quand bien même la nouvelle amplitude serait différente de l'amplitude primitive; c'est qu'en effet la différence de phase γ entre l'horloge directrice et le balancier synchronisé est indépendante de la valeur de cette force.

On voit dans la même formule (14) un autre motif pour donner à l'amortissement α une valeur notable : c'est qu'on atténue pro-

portionnellement l'erreur provenant d'une variation de la différence des périodes $\Theta - T$, puisque α est en dénominateur.

Il en résulte encore qu'on peut synchroniser deux balanciers pour lesquels cette différence $\Theta - T$ est relativement considérable, à la condition d'augmenter l'amortissement; on obtient aisément le synchronisme entre deux horloges dont la différence

Fig. 2.



de marche diurne est de ± 4 minutes, c'est-à-dire entre une horloge *sidérale* et une horloge *moyenne* (¹).

Remarque. — L'amortissement, absolument nécessaire pour arriver au synchronisme, peut être obtenu de bien des manières; on pourrait, par exemple, employer un simple tube de cuivre, ou, rejetant toute induction électromagnétique, utiliser le frottement d'un fluide visqueux, ou simplement de l'air (²). Mais l'emploi de bobines à fil isolé permet d'établir ou de supprimer à volonté l'amortissement additionnel sans rien changer aux conditions purement mécaniques de l'appareil; ainsi, il suffit d'ouvrir les circuits des deux bobines pour retrouver le mouvement du balancier libre,

(¹) J'ai même atteint $6^m 30^s$: le système Foucault-Vérité, employé à l'Observatoire et à la Ville de Paris, dans lequel l'amortissement est à dessein rendu presque nul, ne tolère que quelques *secondes d'avance* diurne.

(²) C'est même à l'existence presque inévitable de résistances proportionnelles à la vitesse, produisant un faible amortissement, que divers systèmes de synchronisation, incorrects en théorie, parviennent à fonctionner : on s'explique alors pourquoi leur réglage est toujours délicat et leur stabilité précaire.

affranchi de toutes les actions ou réactions électromagnétiques destinées à le synchroniser. Cette condition est éminemment favorable à l'étude expérimentale du réglage.

Balanciers entretenus mécaniquement. — Les résultats précédents, rigoureux dans le cas d'un *balancier libre,* c'est-à-dire indépendant de tout mécanisme, s'étendent sans peine au cas où le balancier est soumis périodiquement, comme dans les horloges, à une action automatique qui restitue la force vive absorbée par les résistances passives.

L'analyse mécanique de l'influence de l'échappement et des rouages montre que tout revient, au point de vue analytique, à supposer le coefficient α non plus constant, mais fonction de l'amplitude, c'est-à-dire à remplacer, dans la formule (14), α par

$$\beta = f(\mathfrak{A}).$$

Cette condition complique théoriquement toutes les propriétés si simples énoncées précédemment; mais, dans la pratique, la fonction f diffère très peu d'une constante et sa variation n'exerce qu'une influence minime. Dans le cas des horloges à poids ([1]), par exemple, on démontre aisément que la valeur de β est donnée par

$$\beta = \alpha_0 + \alpha_1 - \frac{h}{\mathfrak{A}^2}, \qquad \text{où} \qquad h = \frac{pzT}{4\pi^2\mu},$$

α_0 représentant le coefficient d'amortissement du pendule libre, α_1 celui que produit l'amortisseur, et h un paramètre proportionnel au travail dû à la chute z du poids moteur p à chaque période T du balancier, et en raison inverse du moment d'inertie μ.

([1]) L'étude expérimentale de l'amplitude des balanciers d'horloge, lorsqu'on fait varier le poids moteur, m'a conduit à la loi suivante :

L'amplitude limite du balancier d'une horloge est proportionnelle à la racine carrée du poids moteur.

On retrouve cette loi empirique par la théorie, en admettant :

1° Que la pression de la roue d'échappement sur le balancier s'effectue au moment du passage à la verticale; c'est la condition que les horlogers cherchent à remplir;

2° Que la force vive restituée au balancier pendant l'échappement est égale au travail de la chute du poids moteur.

Comme, dans les horloges de précision, le travail du poids moteur dépensé à chaque oscillation est très faible, le coefficient h est très petit : de sorte que l'amortissement additionnel α_1 nécessaire pour rendre la différence de phase γ sensiblement indépendante de l'amplitude limite, c'est-à-dire pour légitimer l'identification du balancier d'horloge à un balancier libre, n'est pas considérable. Il y a même un cas important où l'identification est rigoureuse, c'est celui où l'amplitude limite est égale à celle que prend le balancier quand on supprime la synchronisation (ouverture des circuits des deux bobines). Au voisinage de cette amplitude, qu'on cherchera généralement à conserver, l'influence du terme perturbateur sera donc négligeable.

Remarque. — Les détails un peu minutieux avec lesquels les éléments de réglage viennent d'être décrits pourraient faire supposer que le réglage des appareils synchronisés est délicat à obtenir et difficile à conserver : il n'en est rien. L'expérience, au contraire, réussit immédiatement et l'on constate, non sans surprise, que le balancier à synchroniser, partant du repos, se met en marche de lui-même dès qu'il reçoit l'action périodiqne du moindre courant; d'autre part, avec des courants relativement intenses, on reconnaît que le balancier *ne s'emporte pas* outre mesure : c'est qu'en effet l'amortisseur, dont l'action est presque insensible aux petites amplitudes, agit aux grandes amplitudes comme un frein puissant. Cette précieuse propriété de l'amortisseur laisse une grande latitude pour le réglage du courant. La discussion précédente a donc eu surtout pour but de mettre en lumière toutes les ressources que comporte le dispositif et de montrer comment, dans chaque cas, on peut obtenir le maximum d'effet utile, soit qu'on recherche l'extrême précision, soit qu'on vise surtout à l'économie d'entretien.

Avantages essentiels du système de synchronisation avec amortisseurs électromagnétiques. — En voici l'énumération succincte :

1° Synchronisation sensiblement indépendante du signe et de la grandeur de la marche diurne relative ou tout au moins de sa

variation, lorsque le coefficient d'amortissement α est suffisamment grand $\left[\text{analytiquement, } \alpha T \text{ grand relativement à } 2\pi\frac{\theta - T}{\theta},\right.$ *voir* formules (13), *loc. cit.*, p. 459$\left.\right]$. Cela permet d'utiliser des appareils de médiocre précision.

2° Faiblesse des courants nécessaires au fonctionnement;

3° Possibilité de vérifier à chaque instant la stabilité de la synchronisation par l'observation de l'amplitude et de la phase du balancier (ces deux éléments ne peuvent rien indiquer sous ce rapport dans le système sans amortissement, parce qu'on a cherché, dans ce système, à les rendre invariables par construction);

4° Variété des moyens utilisables pour établir ou modifier le réglage, même pendant la marche de l'appareil;

5° Mise en marche à peu près automatique, lorsque la synchronisation commence;

6° Arrêt automatique, lorsque la synchronisation cesse.

Applications. — L'application pratique de ce système de synchronisation a été déjà réalisée dans des circonstances très diverses: la régularité du fonctionnement a toujours été complète. Je l'emploie à l'École Polytechnique, depuis plusieurs années, à synchroniser divers appareils, en particulier deux horloges à secondes; à l'Observatoire, sur la demande de notre Confrère M. l'amiral Mouchez, j'ai adapté ce système à la synchronisation des deux horloges du pavillon des Longitudes; dans les ateliers de M. Borrel trois balanciers pesant respectivement 250^{gr}, 1^{kg} et 40^{kg} ont été synchronisés par le même courant depuis deux ans sans interruption. Enfin, au Service géographique de l'Armée, notre Confrère M. le général Perrier a fait expérimenter ce système par M. le capitaine Defforges sur deux horloges distantes de 40^{km}; malgré l'imperfection de la ligne qui permettait à peine la correspondance télégraphique, la synchronisation a été aussi satisfaisante que possible.

Le problème de la distribution de l'heure à une précision voisine du centième de seconde me paraît donc complètement résolu. Il n'est peut-être pas indifférent de faire remarquer que le dispositif est simple, d'un réglage facile et n'exige que de faibles courants.

Dans un prochain travail, je résumerai la marche à suivre au point de vue pratique pour régler l'intensité du courant synchronisant et la grandeur du coefficient d'amortissement à donner au balancier.

SUR L'INTENSITÉ ABSOLUE DE LA PESANTEUR;

PAR M. LE COMMANDANT DEFFORGES.

I. — CONSIDÉRATIONS PRÉLIMINAIRES.

La formule bien connue

$$T = \pi\sqrt{\frac{l}{g}} \tag{1}$$

s'applique à un pendule idéal, formé d'un point matériel pesant, relié, par un fil sans poids, rigide et inextensible, à un point absolument fixe autour duquel il exécute, dans un milieu sans résistance, des oscillations planes infiniment petites.

Aucune de ces conditions n'est réalisable dans la pratique des observations qui ont pour but la mesure de g par le pendule.

Le point matériel est remplacé par une masse pesante de dimensions finies. La liaison de cette masse à la suspension se fait à l'aide d'un fil ou d'une verge pesants, non absolument rigides et inextensibles. L'axe idéal de suspension est remplacé par un ressort flexible dont l'élasticité n'est jamais nulle et qui prend, en se courbant, une forme compliquée, ou par un couteau qui roule avec frottement sur un plan, changeant ainsi, à chaque instant, le centre instantané de rotation du système. Les oscillations ont lieu dans un milieu résistant qui est l'air ambiant et enfin le support lui-même, auquel est fixé le ressort ou sur lequel roule le couteau, est mis en mouvement par le pendule et oscille avec lui.

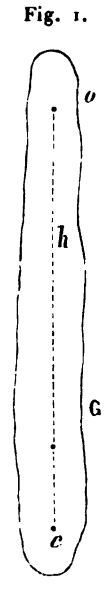
Chacune de ces modifications des conditions théoriques de la formule a, sur l'oscillation d'un pendule matériel, une action troublante qui en modifie le régime et la durée ([1]).

([1]) Une analyse générale et très complète des actions des *forces troublantes* sur la durée et l'amplitude des oscillations du pendule a été insérée, par M. l'ingénieur Cellérier, dans les *Archives des Sciences physiques et naturelles* publiées à Genève, octobre 1875.

1° Le pendule étant de dimensions finies, au lieu d'être réduit à un point, la valeur de l qu'il faut introduire dans la formule (1), c'est-à-dire la longueur du pendule idéal synchrone, selon l'expression usitée, dépend de la distance h du centre de gravité G du pendule matériel à son axe de suspension O et de la constante k^2 de son moment d'inertie (*fig.* 1)

$$l = h + \frac{k^2}{h}.$$

Fig. 1.



Le point C, pris sur la ligne OG, tel que

$$GC = h' = \frac{k^2}{h},$$

s'appelle le centre d'oscillation correspondant à l'axe de suspension O.

Il suit de là

$$h = \frac{k^2}{h'},$$

c'est-à-dire le centre d'oscillation et l'axe de suspension sont réciproques; et

$$l = h + h',$$

c'est-à-dire la longueur du pendule idéal synchrone est égale à la distance qui sépare l'axe de suspension et le centre d'oscillation correspondant.

La difficulté est de déterminer le point C dans un corps de forme quelconque et d'homogénéité imparfaite. C'est pour cela que Bouguer et, après lui, Borda, Biot et Bessel, se sont efforcés de se rapprocher autant que possible du pendule idéal en faisant osciller une masse de platine de forme géométrique suspendue à un fil métallique extrêmement fin.

De Prony a le premier proposé, dans un Mémoire inédit présenté le 11 vendémiaire an IX (3 octobre 1800) [1] à l'Académie des Sciences, de disposer sur le corps oscillant, outre le couteau de suspension, un second couteau passant par le centre d'oscillation et de faire apparaître ainsi matériellement et le centre d'oscillation et la longueur du pendule synchrone. Il n'a malheureusement jamais réalisé son pendule, ni fait aucune expérience. C'est Kater (1818) qui, le premier, construisit un pendule, dit *convertible*, muni de deux couteaux tellement placés que l'arête de l'un d'eux renfermât le centre d'oscillation correspondant à l'axe de suspension représenté par l'arête de l'autre. Un poids curseur permettait de modifier le moment d'inertie du pendule jusqu'à ce que les durées d'oscillation autour des deux couteaux fussent égales; T étant la durée commune et λ la distance entre les deux arêtes, on a la relation

$$g = \frac{\pi^2 \lambda}{T^2}.$$

Bohnenberger avait proposé, en 1811 (*Astronomie*, Tubingen), un pendule muni de deux couteaux réciproques, mais dépourvu de moyen de réglage, faisant remarquer que l'erreur, commise forcément par le constructeur dans la position du centre d'oscillation, peut être éliminée par une combinaison convenable des résultats de l'observation.

(1) Ce Mémoire, que j'ai eu la bonne fortune de retrouver, grâce à l'obligeance de M. le Directeur et de M. le bibliothécaire de l'École des Ponts et Chaussées, dans les papiers de Prony conservés à ladite École, sera publié, par les soins de M. Wolf, dans le tome des *Mémoires de la Société de Physique* relatif au pendule.

On aura, si le centre d'oscillation ne coïncide pas avec l'arête du second couteau,

$$k^2 = hh' \pm \mu^2,$$

$$\frac{k^2}{h} = h' \pm \frac{\mu^2}{h},$$

$$\frac{k^2}{h'} = h \pm \frac{\mu^2}{h'},$$

et, par conséquent, autour du premier couteau,

$$T^2 = \frac{\pi^2}{g}\left(h + h' \pm \frac{\mu^2}{h}\right);$$

autour du second couteau,

$$T'^2 = \frac{\pi^2}{g}\left(h + h' \pm \frac{\mu^2}{h'}\right),$$

d'où

$$\tau^2 = \frac{hT^2 - h'T'^2}{h - h'} = \frac{\pi^2}{g}(h + h') = \frac{\pi^2}{g}\lambda.$$

Afin de faciliter le langage, nous appellerons la quantité τ la *durée d'oscillation théorique du pendule.*

Afin que la formule ne se présente pas sous une forme illusoire, il est nécessaire que $h - h'$ ne soit pas nul, c'est-à-dire que le centre de gravité ne soit pas au milieu de la longueur.

Ce principe fécond, qui est le principe même de la réversion, a été appliqué, pour la première fois, dans le pendule symétrique à axes réciproques, proposé par Bessel en 1849 (1) et construit beaucoup plus tard par Repsold, de Hambourg.

2° La suspension à ressort, à cause de l'incertitude du point autour duquel s'effectue la rotation et à cause de la déformation du ressort, ne peut être employée que dans des mesures différentielles, telles que les mesures de Bessel à Berlin et à Königsberg (2).

L'analyse de l'influence de l'élasticité et de la courbure du ressort de suspension sur l'oscillation constitue un problème très délicat et dont la solution reste encore incertaine. Ce mode de

(1) *Construction eines symetrisch geformten Pendels mit reciproken Axen.*

(2) *Untersuchungen über die Länge des einfachen Secundenpendels.*

suspension n'a été d'ailleurs que très rarement employé dans les expériences relatives à la mesure de g (1).

La suspension à couteau, pour être meilleure, n'en présente pas moins des difficultés sérieuses. Le pendule, dans son mouvement oscillatoire, au lieu de tourner autour d'un point fixe, change incessamment de centre instantané de rotation. En effet, le couteau, quelque bien travaillé qu'il soit, se termine par une arête de dimensions transversales finies, quoique très petites. Cette arête, vue au microscope, a l'apparence d'un grossier cylindre à base quelconque. Ce cylindre roule sur le plan de suspension avec frottement. Il en résulte que le centre instantané de rotation se déplace sur la développée de la courbe base du cylindre (2). L'effet du frottement est nul sur la durée; il ne fait que diminuer l'amplitude. Il n'en est pas de même de la variation de position du centre instantané de rotation.

L'équation des forces vives, pour un pendule matériel oscillant dans le vide autour d'un point fixe, est

$$\text{const.} = M(h^2 + k^2)\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 - 2Mgh\cos\theta.$$

Si le pendule, au lieu de tourner autour d'un point fixe, roule sur un cylindre à base circulaire, le travail de la pesanteur, au lieu d'être $Mgh(\cos\theta - \cos\alpha_0)$, devient (*fig.* 2), en négligeant EF,

$$Mg(h+\rho)(\cos\theta - \cos\alpha_0),$$

et l'équation des forces vives est

$$\text{const.} = M(h^2 + k^2)\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 - 2Mg(h+\rho)\cos\theta,$$

ρ étant le rayon de la section droite du cylindre de l'arête.

On a, dès lors,

$$T^2 = \frac{\pi^2}{g}\,\frac{h^2+k^2}{h+\rho} = \frac{\pi^2}{g}\left(h + \frac{k^2}{h}\right)\left(1 - \frac{\rho}{h} + \frac{\rho^2}{h^2} - \dots\right);$$

(1) *Voir* Pucci et Pisati, *Sulla lunghezza del pendolo a secondi*. Roma, 1883.

(2) Il est fait abstraction ici de la déformation du couteau et du plan de suspension pendant le mouvement. Nous en reparlerons plus tard, à propos de notre méthode différentielle.

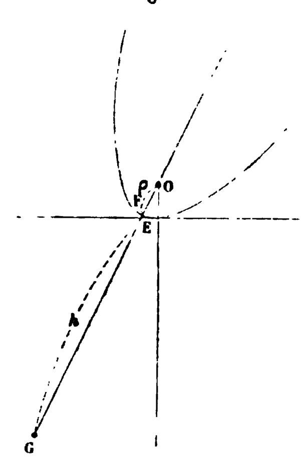
d'où

$$l = \left(h + \frac{k^2}{h}\right)\left(1 - \frac{\rho}{h}\right),$$

en supposant ρ très petit.

Si le rayon de courbure est variable, à cause de sa peti-

Fig. 2.



tesse, on pourra remplacer ρ dans la formule par la quantité moyenne (*fig.* 3)

$$\rho_{\alpha_0} = \frac{\int_{-\alpha_0}^{\beta_0} \rho\, dx}{\alpha_0 + \beta_0},$$

ou, en négligeant un infiniment petit du second ordre,

$$\rho_{\alpha_0} = \frac{\int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} \rho\, dx}{2\alpha_0},$$

qui est le rayon de courbure moyen du cylindre de l'arête, dans la portion de l'arête utilisée pendant une oscillation.

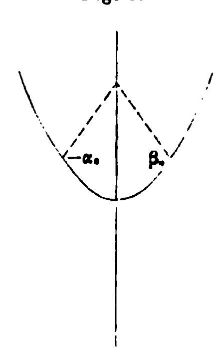
Pour $(n+1)$ oscillations, commençant à l'amplitude α_0 et finissant à l'amplitude α_n, on devra introduire dans la formule, à la place de ρ, l'expression

$$\rho_{\alpha_0\alpha_n} = \frac{1}{n+1}(\rho_{\alpha_0} + \rho_{\alpha_1} + \ldots + \rho_{\alpha_n});$$

ce qui revient à dire que la correction due à la courbure du couteau est variable, qu'elle varie avec l'amplitude de l'oscillation et que, pour une série d'oscillations donnée, elle dépend de l'amplitude initiale et de l'amplitude finale de la série.

On voit combien il serait difficile de tenir compte directement de cette cause d'erreur. Borda ne s'en est pas préoccupé. Et cependant, le rayon de courbure moyen d'une arête de couteau peut devenir très grand relativement, sans que l'arête cesse de présenter une très bonne apparence. Il est moyennement de 50 microns et peut atteindre facilement 200 microns et plus.

Fig. 3.



Avec le pendule de Kater, les deux couteaux étant fixes et n'ayant pas nécessairement même rayon de courbure, quand on a réalisé l'égalité des deux durées, on a

$$T^2 = \frac{\pi^2}{g}\left(h + \frac{k^2}{h}\right)\left(1 - \frac{\rho}{h}\right),$$

$$T'^2 = \frac{\pi^2}{g}\left(h' + \frac{k^2}{h'}\right)\left(1 - \frac{\rho'}{h'}\right);$$

d'où, puisque $T^2 = T'^2$,

$$k^2 = hh'\left[1 + \frac{h + h'}{h - h'}\,\frac{h\rho' - h'\rho}{hh'}\right].$$

Le centre d'oscillation réciproque de l'arête de chacun des couteaux n'est donc pas exactement sur l'arête de l'autre couteau et la distance de ces deux arêtes n'est pas exactement égale à la longueur du pendule synchrone. La courbure finie des deux couteaux rend donc le réglage illusoire ou au moins incomplet.

Avec le pendule réversible de Bohnenberger, on a, autour du premier couteau, dans les limites d'amplitude α_0, α_n,

$$T_1^2 = \frac{\pi^2}{g}\left(h + \frac{k^2}{h} \pm \frac{\mu^2}{h}\right)\left(1 - \frac{\rho\alpha_0\alpha_n}{h}\right);$$

autour du second couteau, dans les limites d'amplitude α'_0, α'_n,

$$T_1'^2 = \frac{\pi^2}{g}\left(h' + \frac{k^2}{h'} \pm \frac{\mu^2}{h'}\right)\left(1 - \frac{\rho'\alpha'_0\alpha'_n}{h'}\right)$$

et

$$\tau_1^2 = \frac{hT_1^2 - h'T_1'^2}{h - h'} = \frac{\pi^2}{g}\lambda\left(1 + \frac{\rho'\alpha'_0\alpha'_n - \rho\alpha_0\alpha_n}{h - h'}\right).$$

La durée théorique correspondant à la distance mesurée λ des arêtes des couteaux est erronée, à cause de la différence des rayons de courbure moyens.

Bessel a fait remarquer le premier qu'en échangeant les couteaux on aurait, dans les mêmes limites d'amplitude,

$$\tau_1^2 = \frac{hT_1^2 - h'T_1'^2}{h - h'} = \frac{\pi^2}{g}h\left(1 + \frac{\rho'\alpha_0\alpha_n - \rho\alpha_0\alpha_n}{h - h'}\right)$$

et

$$\tau_2^2 = \frac{hT_2^2 - h'T_2'^2}{h - h'} = \frac{\pi^2}{g}\lambda\left(1 - \frac{\rho'\alpha_0\alpha_n - \rho\alpha_0\alpha_n}{h - h'}\right),$$

et que la moyenne

$$\frac{\pi^2}{g}\lambda = \frac{\tau_1^2 + \tau_2^2}{2}$$

est indépendante des rayons de courbure des couteaux, à la condition expresse que toutes les observations soient faites dans les mêmes limites d'amplitude.

3° Le pendule oscille dans l'air. Or l'air agit sur lui de trois manières différentes : par sa résistance, par la perte de poids qu'il fait subir à tous les corps, par sa viscosité et son adhérence à la surface du corps oscillant.

Le pendule en mouvement, choquant les particules de l'air voisines, subit une perte de force vive qui, si la résistance de l'air est supposée proportionnelle au carré de la vitesse, n'agit que sur l'amplitude et n'influence pas la durée [1].

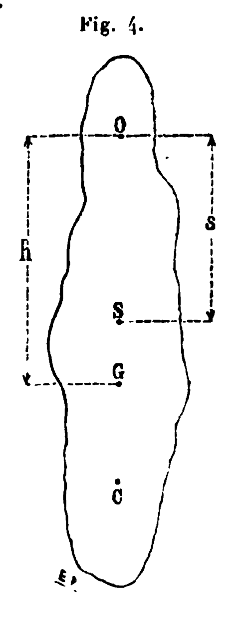
---

(1) Si la résistance de l'air est supposée proportionnelle à la vitesse, son in-

Le pendule, plongé dans l'air, y perd une partie de son poids égale au poids de l'air déplacé. C'est comme si le pendule était soumis, à la fois, à la pesanteur qui agit au centre de gravité et à une force antagoniste égale et de signe contraire à l'action de la pesanteur sur le fluide déplacé, mais appliquée au centre de figure du corps oscillant,

M' étant la masse du fluide déplacé,
s la distance du centre de figure à l'axe de suspension,
M la masse du pendule.

Fig. 4.



Si dg est la variation apparente de la pesanteur produite par la perte de poids,

$$\frac{h + \frac{k^2}{h}}{l} = \frac{g - dg}{g} = \frac{Mh - M's}{Mh}.$$

La longueur du pendule synchrone devient, de ce fait,

$$l = \left(h + \frac{k^2}{h}\right)\left(1 + \frac{M's}{Mh}\right).$$

---

fluence sur la durée est négligeable, à la condition que les oscillations soient très petites et que la résistance de l'air soit une très petite force par rapport au poids du pendule.

Cette correction fut faite la première fois par Bouguer; après lui par Borda, Biot et Kater. Bessel démontra qu'elle est insuffisante. Les expériences de du Buat avaient mis hors de doute, dès 1786 (¹), que lorsqu'un corps se meut dans un fluide il entraîne avec lui une partie du fluide qui adhère à sa surface et communique aux couches environnantes des vitesses variables qui vont en s'éteignant à mesure qu'on s'éloigne du corps en mouvement. C'est ainsi qu'un navire soulève et entraîne une sorte de proue liquide qui s'écoule le long de ses flancs avec une vitesse relative de signe contraire, mais inférieure à la vitesse propre du navire. C'est ainsi qu'il se forme à l'arrière du même navire un remous et un sillage. Les mêmes phénomènes se produisent pendant le mouvement d'un pendule dans l'air. Une certaine masse m' du fluide ambiant est animée de vitesses variables aux différents points de la masse, vitesses que nous pouvons toujours supposer proportionnelles à la vitesse du pendule, d'ailleurs très faible. La force vive du système se trouve dès lors accrue d'une quantité

$$\int dm' c^2 \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 = m' C^2 \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 \text{ (²)},$$

et l'équation des forces vives devient

$$\text{const.} = M\left(h^2 + k^2 + \frac{m'}{M} C^2\right)\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 - 2gMh\cos\theta = 0.$$

La longueur du pendule synchrone est alors

$$l = h + \frac{k^2}{h} + \frac{m'c^2}{Mh} = h + \frac{k^2 + \dfrac{m'C^2}{M}}{h} = \left(h + \frac{k^2}{h}\right)\left(1 + \frac{m'c^2}{Mh^2}\right).$$

L'effet est le même que si l'on augmentait de la quantité $\frac{m'C^2}{M}$ la constante k^2 du moment d'inertie, ce que Bessel exprimait en disant que le pendule se meut dans l'air comme il se mouvrait dans le vide, en supposant attachée à son centre de gravité une molécule d'air dont la masse dépend de la forme du corps, de l'état de la surface, de l'état de la densité et de la pression du

---

(¹) Du Buat, *Principes d'Hydraulique*.

(²) Le coefficient c est évidemment différent pour chaque molécule.

fluide environnant et enfin de la vitesse du corps oscillant, c'est-à-dire de l'amplitude de l'oscillation.

On réunit habituellement les deux termes provenant de la poussée et de l'entraînement de l'air en posant

$$n = \frac{m'C^2}{M'hs}.$$

Alors

$$l = \left(h + \frac{k^2}{h}\right)\left[1 + \frac{M's}{Mh}(1+n)\right].$$

C'est ce coefficient n que Poisson a tenté de déterminer par la théorie (il a trouvé $n = \frac{3}{2}$), que Bessel et Baily ont mesuré expérimentalement dans quelques cas définis. Ce coefficient est très variable et peut atteindre une valeur très élevée. Baily cite un cas où il est égal à 7.

Dans la pratique des observations de pendule, on réunit habituellement dans un même terme l'effet total de l'air et l'on écrit

$$l = \left(h + \frac{k^2}{h}\right)\left(1 + \frac{\gamma\alpha_0\alpha_n}{h}\right).$$

Il est évident que le calcul de la fonction γ, qui dépend de quantités si diverses, est impossible. Il faut ou la déterminer expérimentalement, comme l'a fait Bessel, en faisant osciller dans le milieu considéré deux pendules extérieurement identiques, mais de poids aussi différents que possible, ou l'éliminer par la méthode d'observation.

Bouguer, Borda, Biot et Kater ne se sont pas préoccupés de l'entraînement de l'air. Les résultats de leurs mesures présentent donc, de ce chef, une incertitude analogue à celle qui provient des rayons de courbure négligés des couteaux et que nous avons signalée plus haut.

Quand il s'agit du pendule réversible, on fait encore entrer dans la quantité γ le défaut de coïncidence du centre d'oscillation correspondant à l'un des couteaux, considéré comme axe de suspension, avec l'arête du second couteau.

Bessel a proposé le premier d'éliminer γ par le principe de la réversion. On a, autour du premier couteau,

$$T^2 = \frac{\pi^2}{g}\left(h + \frac{k^2}{h}\right)\left(1 + \frac{\gamma\alpha_0\alpha_n}{h}\right),$$

autour du second couteau

$$T'^2 = \frac{\pi^2}{g}\left(h' + \frac{k^2}{h'}\right)\left(1 + \frac{\gamma'_{\alpha'_0\alpha'_n}}{h'}\right),$$

et, par suite,

$$\frac{hT^2 - h'T'^2}{h - h'} = \frac{\pi^2}{g}\left(h + \frac{k^2}{h}\right)\left(1 + \frac{\gamma_{\alpha_0\alpha_n} - \gamma'_{\alpha'_0\alpha'_n}}{h - h'}\right).$$

Si $\gamma_{\alpha_0\alpha_n} = \gamma'_{\alpha'_0\alpha'_n}$, le second terme du second membre est nul.

Il faut et il suffit, pour réaliser l'élimination, que le pendule soit symétrique dans sa forme extérieure et que les observations aient lieu sur les deux couteaux entre les mêmes limites d'amplitude.

Ainsi donc, en résumant, les travaux et les idées accumulées de de Prony, de du Buat, de Bohnenberger, de Kater et enfin de Bessel avaient, dès 1849, conduit à la conception d'un pendule matériel, muni de deux couteaux échangeables, dont les arêtes sont à très peu près des axes réciproques. Un tel pendule élimine, par la réversion, l'erreur de la position du centre d'oscillation, par la symétrie de la forme, l'effet total du milieu ambiant, par l'échange des couteaux, l'influence de la courbure de leurs arêtes; sous la réserve expresse, malheureusement trop souvent méconnue par les observateurs, que les oscillations autour des deux couteaux, c'est-à-dire dans les deux positions du pendule, avant comme après l'échange desdits couteaux, soient effectuées dans les mêmes limites d'amplitude.

Ce pendule, proposé et calculé par Bessel, ne fut exécuté qu'après sa mort, par Repsold de Hambourg. (*A suivre.*)

ACTION DES COURANTS D'INDUCTION SUR LE VOLTAMÈTRE A ALUMINIUM;

PAR M. NEYRENEUF.

Si l'on soumet à l'action des courants induits de la bobine de Ruhmkorff un voltamètre à aluminium, on n'opère pas, d'une manière générale, la séparation des deux courants direct et inverse. On peut cependant réaliser, avec ce métal, une soupape élec-

trique (¹) dans des conditions particulières et en utilisant des phénomènes que je vais décrire rapidement.

1. Si, par le moyen d'un intervalle d'air à franchir, on ne conserve que le courant direct, on ne constate pas d'effet spécial avec un voltamètre (platine, eau acidulée, aluminium), quel que soit, par rapport aux électrodes, le sens du courant. La décomposition de l'eau se produit également soit avec dégagement d'oxygène, soit avec formation d'alumine suivant la nature du pôle positif, et la déviation galvanométrique n'indique aucune direction privilégiée.

2. Dans le cas où les deux courants induits arrivent au voltamètre, on voit se dégager en assez grande abondance sur l'aluminium de l'hydrogène pur, tandis que quelques bulles de mélange tonnant se forment péniblement sur le platine. La déviation galvanométrique est ici presque nulle.

3. Si, dans la disposition précédente, on remplace le platine par une seconde lame d'aluminium, on constate un dégagement d'hydrogène sur chacune des électrodes. Ce dégagement pour une lame donnée est toujours plus abondant quand elle est reliée au pôle négatif du courant direct.

4. En remplaçant par de l'eau distillée le liquide conducteur, il se forme encore un dégagement d'hydrogène sur les deux lames d'aluminium, dont les bulles sont mélangées avec des flocons d'alumine.

5. Un voltamètre à eau distillée, avec électrodes aluminium et mercure, constitue une soupape ne laissant passer que l'un des courants induits, quel que soit le sens de l'inducteur. Le courant

---

(¹) *Voir*, pour l'emploi du voltamètre à aluminium avec les courants galvaniques :

G. PLANTÉ, *Comptes rendus*, 1859.
DUCRETET, *Journal de Physique*, 1re série, t. IV, p. 84.
CAIL, *Ann. télegraphiques*, t. III et V.

conservé va dans le liquide du mercure à l'aluminium. Sa présence peut être rendue sensible, soit par la déviation permanente de l'aiguille du galvanomètre qui atteint facilement 30°, soit au moyen d'anneaux de Nobili qui apparaissent bientôt sur le mercure.

Il est bon d'opérer ici dans des conditions assez parfaites d'isolement. On dispose, sur un bloc de paraffine, un flacon de verre muni d'une tubulure latérale inférieure, propre à recevoir une tige de fer que l'on recouvre avec du mercure. Au-dessus de ce métal est une couche d'eau distillée dans laquelle plonge la lame d'aluminium soutenue par un bouchon paraffiné, fixé dans la tubulure supérieure.

6. Le courant que laisse passer la soupape est de sens inverse à celui correspondant au couple mercure-eau-aluminium; aussi l'addition de quelques gouttes d'acide dans l'eau distillée a-t-elle pour effet de diminuer notablement la déviation galvanométrique initiale.

7. Le magnésium, dans les différents cas examinés plus haut, se comporte comme l'aluminium.

8. Si, dans le voltamètre soupape, on remplace l'aluminium par une lame de platine, d'argent, de cuivre, d'acier, on obtient une déviation permanente qui n'est pas supérieure à 2°. Elle est de même sens que celle obtenue avec l'aluminium.

Le palladium ne donne pas de déviation sensible.

Le nickel et le zinc donnent une faible déviation inverse des précédentes.

9. Peut-on, d'après les résultats précédents, attribuer le mécanisme de la soupape à la forme même des électrodes dont la disposition a été indiquée par Gaugain pour l'électricité statique? Il n'y a pas lieu de le penser, car on devrait alors trouver pour tous les métaux des résultats de même ordre plus petits pour les électrodes moins altérables, plus grands par exemple avec le platine qu'avec l'aluminium. Les cas du zinc et du nickel montrent du reste nettement l'influence de la force électromotrice secondaire développée avec les différentes substances.

10. Le dégagement de gaz à l'extrémité de l'électrode, et surtout de gaz hydrogène, pourrait être invoqué aussi pour expliquer, par une sorte de décharge intérieure, la facilité de passage des courants dans un sens déterminé; pour juger de l'effet du gaz, j'ai remplacé la lame d'aluminium par un fin tuyau d'acier dont l'extrémité permettait de produire, soit avec de l'air, soit avec du gaz d'éclairage, soit avec l'hydrogène, un bouillonnement dans l'eau distillée. Je n'ai remarqué dans ces conditions aucun effet spécial.

11. Il y a lieu d'admettre que le fonctionnement de la soupape est dû à une cause identique à celle invoquée pour les courants dynamiques simples. La légère couche d'alumine dont nous avons constaté l'existence suffit à arrêter le courant producteur. Elle se trouve détachée du métal par le dégagement d'hydrogène qu'amène le courant inverse qui pourra produire tout son effet. On n'observe donc qu'une différence d'action et il n'y a pas lieu d'espérer pouvoir utiliser ces phénomènes pour des mesures d'intensité. N'oublions pas, du reste, que l'on se trouve dans un cas plus complexe encore que celui des courants interrompus dont les lois, étudiées par Bertin et Cazin, sont loin d'être parfaitement connues.

12. Certains points de la lame d'aluminium sont le siège d'un dégagement plus abondant. Celle-ci devient rapidement spongieuse, eu égard à la formation d'alumine, et bien plus efficace qu'au début. Si l'on dispose deux lames d'aluminium, l'une neuve, l'autre altérée par l'usage aux deux extrémités d'un tube en U renfermant deux colonnes d'eau distillée séparées par du mercure, on constate que le système peut servir de soupape en faveur de la lame sur laquelle le dégagement est le plus abondant.

13. Si l'on emploie une très grosse bobine, l'effet, toujours de même sens, ne présente pas l'accroissement d'intensité que l'on pourrait attendre. Ceci provient surtout de ce que, dans un pareil instrument, les oscillations plus lentes de l'interrupteur font succéder à de trop longs intervalles les courants efficaces.

14. Je n'ai remarqué aucune décomposition de l'eau avec les

courants d'induction électrostatique, soit avec les disques de Matteucci, soit par le procédé de M. Bichat. Les déviations galvanométriques qui se produisent très nettement changent avec le sens du courant inducteur.

NOTE SUR LA SOLUBILITÉ DES GAZ DANS LES LIQUIDES;

PAR M. L. HOULLEVIGUE.

La définition la plus nette qu'on puisse donner du coefficient de solubilité d'un gaz dans un liquide est le rapport qui existe entre le volume du gaz absorbé, mesuré sous la pression finale, et le volume du liquide absorbant. Depuis les recherches de MM. de Khanikof et Louguinine (1), on admet généralement que le coefficient de solubilité augmente avec la pression (2). Or les expériences sur lesquelles on s'appuie et les conséquences qu'on en tire peuvent donner lieu à quelques remarques critiques, qui font l'objet de la présente Note.

MM. de Khanikof et Louguinine déterminent dans leurs expériences, non pas le coefficient de solubilité, tel que nous l'avons défini, mais le coefficient d'absorption, c'est-à-dire le volume de gaz, réduit à 0° de température et 760mm de pression, absorbé par l'unité de volume d'un liquide.

Soient donc V_0 le volume initial et P_0 la pression initiale du gaz, V_1 le résidu visible après l'absorption et P_1 sa pression, et h le volume d'eau dont on étudie le pouvoir absorbant. Le coefficient d'absorption défini par MM. de Khanikof et Louguinine a pour valeur, en supposant la loi de Mariotte exacte,

$$\alpha = \frac{1}{760\,h}(V_0 P_0 - V_1 P_1).$$

Avec la même hypothèse, le coefficient de solubilité a pour valeur

$$\beta = \frac{1}{P_1 h}(V_0 P_0 - V_1 P_1).$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XI.
(2) V. DITTE, *Exposé de quelques propriétés générales des corps*, p. 142.

Le Tableau ci-dessous donne les valeurs de α, pour l'acide carbonique, données dans le Mémoire déjà cité, celles de β qu'on en déduit, et celles d'un coefficient γ dont nous indiquerons tout à l'heure la signification :

P_0.	P_1.	V_0.	V_1.	$760h$.	α.	β.	γ.
733,21	697,71	70,0452	68,6420	3670,9028	0,9441	1,0278	1,0336
739,79	809,03	74,9339	62,0094	4534,0452	1,1619	1,0914	1,0836
733,21	1289,41	70,0452	34,4180	3742,6984	1,8647	1,0913	1,0549
739,79	1469,95	74,9339	30,88916	4638,4506	2,1623	1,1170	1,0728
733,21	2002,06	70,0452	20,2311	3733,0248	2,9076	1,1037	1,0385
739,79	2188,65	79,9339	18,5862	4645,7575	3,1764	1,1029	1,0438
734,72	2369,02	64,6484	15,61733	3855,6335	3,4857	1,1182	1,0477
739,79	2554,00	74,9339	14,85714	4707,7530	3,7152	1,1055	1,03985
733,21	2738,33	70,0452	13,2279	3780,9824	4,0031	1,1110	1,0325
739,79	3109,51	74,9339	11,106572	4643,6166	4,5006	1,0990	1,0273

Pour montrer l'influence de la pression sur la solubilité, MM. de Khanikof et Louguinine comparent les valeurs successives de la différence $\frac{\alpha_{n+1}}{\alpha_1} - \frac{P_{n+1}}{P_1}$. Cette quantité devrait être nulle si les poids des gaz dissous étaient proportionnels aux pressions; or on trouve qu'elle augmente *à peu près* régulièrement de 0,0712 à 0,3104; il est facile de voir que cette variation régulière est purement accidentelle. On a, en effet,

$$\frac{\alpha_{n+1}}{\alpha_1} - \frac{P_{n+1}}{P_1} = \frac{P_{n+1}}{P_1} \times \frac{\beta_{n+1} - \beta_1}{\beta_1}.$$

Or il se trouve (probablement à la suite d'une expérience défectueuse) que la valeur de β_1 est notablement plus petite que celles de tous les autres coefficients β, de sorte que $\frac{\beta_{n+1} - \beta_1}{\beta_1}$ conserve une valeur à peu près constante. L'augmentation progressive qu'on constate n'est donc que celle du facteur $\frac{P_{n+1}}{P_1}$, et l'on n'en peut tirer aucune conséquence.

La comparaison des coefficients β ne donne, comme on peut le voir, aucun résultat précis. J'ai cherché dès lors ce qui arriverait si l'on tenait compte des irrégularités de la loi de Mariotte dans l'évaluation du coefficient de solubilité.

Utilisant les résultats obtenus par Regnault pour l'acide carbonique, on peut représenter la loi de contraction de ce gaz par la

formule

$$VP = V'_0 P'_0 [1 - a(P - P'_0) - b(P - P'_0)^2],$$

expression dans laquelle

$$P'_0 = 764^{mm},03, \quad a = 0,00000979, \quad b = 0,0000000003o9.$$

Si l'on applique ce résultat à la recherche du coefficient de solubilité, on trouve que ce coefficient est donné par la formule

$$\gamma = \frac{P_0 V_0 [1 - a(P_1 - P'_0) - b(P_1 - P'_0)^2] - P_1 V_1 [1 - a(P_0 - P'_0) - b(P_0 - P'_0)^2]}{P_1 h}.$$

Ce sont ces valeurs de γ qui sont inscrites au Tableau ci-dessus. Elles semblent indiquer une tendance à diminuer quand la pression augmente; mais on peut mieux s'en rendre compte en observant que les expériences de MM. de Khanikof et Louguinine se divisent en deux groupes, les premières à la pression initiale de $733^{mm},21$, les secondes à la pression initiale de $739^{mm},79$. Séparons les résultats correspondant à ces deux séries :

$\gamma_1 = 1,0336$,	$\gamma_2 = 1,0836$,
$\gamma_3 = 1,0549$,	$\gamma_4 = 1,0728$,
$\gamma_5 = 1,0385$,	$\gamma_6 = 1,0438$,
$\gamma_9 = 1,0325$,	$\gamma_8 = 1,03985$,
	$\gamma_{10} = 1,0273$,

On voit qu'en laissant de côté la valeur de γ_1, les autres valeurs vont en diminuant progressivement quand la pression augmente. Le coefficient de solubilité *diminue* quand la pression s'accroît : telle est donc la conclusion qui semble résulter de cette étude.

A. KUNDT. — Ueber die Brechungsexponenten der Metalle (Sur les indices de réfraction des métaux); *Sitzungsberichte der Königlich Preussichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, t. VIII, p. 255; 1888.

Par un procédé électrolytique, ou par voie chimique, ou encore par pulvérisation (Zerstaübung) d'une lame métallique traversée par un courant, M. Kundt est parvenu à obtenir, sur des lames de verre, des dépôts métalliques ayant la forme de prismes dont

l'épaisseur, dans le voisinage de l'arête réfringente, est assez faible pour laisser passer la lumière.

Il lui a été possible alors de mesurer directement les indices de réfraction d'un certain nombre de métaux et, par suite, de déterminer la valeur de la vitesse de la lumière dans ces milieux. Les résultats obtenus sont des plus intéressants, ainsi qu'on peut en juger par l'examen du Tableau suivant :

Nom du métal.	Indice de réfraction. — Lumière rouge.	blanche.	bleue.
Argent	»	0,27	»
Or	0,38	0,58	1,00
Cuivre	0,45	0,65	0,95
Platine	1,76	1,64	1,44
Fer	1,81	1,73	1,52
Nickel	2,17	2,01	1,85
Bismuth	2,61	2,26	2,13

Il résulte de là que la vitesse de la lumière dans l'argent est environ quatre fois plus grande que dans le vide. Dans l'or et dans le cuivre, la vitesse de la lumière est aussi plus petite que dans le vide et la dispersion est normale. Dans les autres métaux étudiés, la vitesse est plus petite que dans le vide, et la dispersion est nettement anomale. Ces résultats s'accordent avec les nombres obtenus par Beer et Voigt qui ont pu calculer les indices de réfraction des métaux en partant des expériences de Jamin, Haugton et Quincke.

Enfin les rapports des vitesses de la lumière dans les différents métaux sont sensiblement les mêmes que ceux que l'on obtient en comparant leur conductibilité pour la chaleur ou pour l'électricité. Le Tableau suivant, qui contient les résultats obtenus pour la vitesse de la lumière des rayons rouges dans les divers métaux étudiés, la vitesse dans l'argent étant représentée par 100, met en évidence ce fait remarquable.

Argent	100
Or	71
Cuivre	60
Platine	15,3
Fer	14,9
Nickel	12,4
Bismuth	10,3

Le chiffre obtenu pour le cuivre est un peu trop faible; mais ce métal contenait probablement un peu d'oxyde. Pour le bismuth le nombre est trop grand; mais il faut remarquer que ce métal a toujours une structure cristalline dans les barreaux employés pour l'étude de sa conductibilité, tandis qu'il se trouvait à l'état amorphe dans les minces couches prismatiques utilisées par M. Kundt. E. BICHAT.

H. LAMB. — On the theorie of electric endosmose and other allied phenomena, and on the existence of a sliding coefficient for a fluid in contact with a solid (Sur la théorie de l'endosmose électrique et d'autres phénomènes analogues et sur l'existence d'un coefficient de glissement pour un fluide en contact avec un solide); *Philosophical Magazine*, 5e série, t. XXV, p. 52; 1888.

On connaît depuis longtemps le transport électrique des conducteurs liquides à travers les vases poreux ou le long des tubes capillaires et d'autres faits analogues. Les lois qui régissent ces phénomènes ont été trouvées expérimentalement par divers physiciens; Helmholtz développant par le calcul une idée émise par Quincke a démontré qu'on pouvait les considérer comme une conséquence de la différence de potentiel au contact entre le liquide et le solide qui l'entoure; il conclut incidemment de son analyse qu'il ne doit pas y avoir, dans les divers cas considérés, glissement sur le solide de la couche liquide en contact avec la paroi.

Dans son Mémoire le professeur Lamb suppose au contraire que la résistance opposée par le solide à l'écoulement du liquide n'est pas infinie, mais très grande; il en résulte un glissement de la couche liquide extérieure qui, complètement insensible dans les expériences ordinaires d'écoulement, telles que celles de Poiseuille, donne, dans le cas du transport électrique, des effets très appré-

ciables. Cette conception est fort naturelle, car les forces, relativement très grandes, qui provoquent l'écoulement électrique, agissent précisément sur cette couche extérieure.

Dans cette hypothèse l'auteur reprend, en les simplifiant et les complétant, les calculs d'Helmholtz. Pour donner une idée de la façon dont on peut traiter le problème, examinons le cas le plus simple, celui d'un tube droit de section uniforme fait de matière isolante, contenant un liquide traversé par un courant électrique. Soient u la vitesse du fluide en un point quelconque, μ le coefficient de frottement intérieur, et β le coefficient de frottement du fluide sur la paroi du tube. Considérons les forces qui agissent sur un élément de la surface extérieure du liquide : nous aurons, quand le régime permanent sera établi, en désignant par dn un élément de la normale intérieure à la paroi du tube,

$$(1) \qquad \mu \frac{du}{dn} - \beta u + \chi = 0;$$

χ représente la force extérieure rapportée à l'unité de surface; cette force, nulle dans les questions ordinaires d'Hydrodynamique, est dans le cas présent la cause même du phénomène du transport électrique : il est facile de trouver sa valeur.

Entre le liquide en contact avec le solide et le solide lui-même, il y a une différence de potentiel que nous désignerons par E; Helmholtz a démontré qu'une telle discontinuité de potentiel entraîne l'existence sur la surface de discontinuité d'une couche double d'électricité positive et négative; si d désigne la distance qui sépare les deux faces de cette sorte de condensateur, formé par la couche double, la quantité ρ d'électricité par unité de surface est donnée par la relation

$$\rho = \frac{E}{4\pi d}.$$

D'autre part, dans le tube traversé par le courant électrique, le potentiel Φ est variable avec la distance X à l'une des extrémités, et l'on a visiblement

$$X = -\rho \frac{d\Phi}{dx} = -\frac{\rho\sigma J}{Q},$$

en appelant Q la section du tube, J l'intensité du courant, σ la résistance spécifique du liquide.

Si nous supposons d'ailleurs qu'il n'y ait pas de différence de pression entre les deux extrémités du tube, condition facile à réaliser, on voit aisément que

$$\frac{du}{dr} = 0;$$

la vitesse est la même en tous les points d'une même section, et l'équation (1) se réduit à

$$\frac{\rho\sigma J}{Q} = \beta u;$$

le flux total par seconde est évidemment

$$U = uQ = \frac{\rho\sigma J}{\beta}.$$

On peut encore écrire ce résultat autrement en posant $\frac{\mu}{\beta} = l$; la constante l ainsi définie est de la nature d'une ligne, et elle mesure, pour ainsi dire, la facilité de glissement.

Avec cette notation on a la relation

$$U = \frac{\sigma J}{4\pi\mu}\frac{l}{d}E,$$

que l'on peut encore mettre sous la forme

$$\frac{\text{flux de liquide}}{\text{flux d'électricité}} = \frac{\sigma J}{4\pi\mu}\frac{l}{d}E.$$

Le résultat est le même que celui trouvé par Helmholtz, au facteur $\frac{l}{d}$ près; l'auteur montre que l ne saurait être égal à d; mais l et d sont du même ordre de grandeur. D'après M. Lippmann, d aurait une valeur comparable à 10^{-8} centimètres; en attribuant à d cette valeur, on peut, connaissant d'ailleurs les coefficients de frottement intérieur, calculer approximativement l'effort nécessaire pour produire un glissement de la surface liquide en contact avec la paroi solide; on trouve ainsi que cet effort est assez grand pour être négligé dans les cas ordinaires d'écoulement.

Le calcul que nous venons de reproduire peut s'étendre au cas

où l'on aurait un nombre quelconque de canaux et, même au cas où ces canaux seraient de section variée, on retrouve le même résultat, qui subsiste, par conséquent, dans le cas d'une cloison poreuse, considérée comme un ensemble de canaux irréguliers.

Si la pression p n'est pas la même aux deux extrémités des canaux, il faut ajouter à l'effet de l'écoulement électrique l'effet dû à cette différence de pression. La vitesse n'est plus la même en tous les points d'une même section : dans le cas d'un tube de section circulaire uniforme, on a la relation bien connue

$$\frac{dp}{dx} = x\left(\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{du}{dr}\right),$$

où p est une fonction de x seulement, et u une fonction de r seulement. En partant de là, on achève sans difficulté le calcul.

On peut encore par une analyse semblable rendre compte des particularités observées par Quincke sur le mouvement des corps légers placés dans un conducteur liquide.

Dans la seconde Partie de son Mémoire, l'auteur examine les phénomènes inverses des précédents, c'est-à-dire la production de forces électromotrices par le passage d'un liquide à travers un tube capillaire, ou un diaphragme poreux. Ce sujet a été fort bien étudié expérimentalement.

On attribue les phénomènes observés à une véritable convection électrique; la couche superficielle du liquide en contact avec le solide est électrisée et emporte sa charge avec elle en glissant sur les parois des canaux.

Tous les résultats obtenus par le calcul sont, il faut le remarquer, entièrement conformes aux expériences de Wiedemann, Quincke et Dorn; il ne semble donc pas douteux que tous ces phénomènes si curieux doivent être attribués à la différence de potentiel au contact entre le solide et le liquide.

En terminant, M. Lamb fait observer la connexion qui existe entre les deux classes de phénomènes qu'il vient d'étudier. On peut tirer de la comparaison des résultats certaines conséquences curieuses. Nous ne croyons pas inutile d'insister sur ce dernier point, car le procédé employé nous semble pouvoir s'appliquer à un grand nombre d'exemples.

Considérons, pour fixer les idées, le cas d'un diaphragme poreux,

dont nous distinguerons les deux côtés par les lettres A et B; soient P l'excès de pression et V celui du potentiel du côté A. Si une quantité U de liquide et une quantité J d'électricité sont transportées par seconde de A à B, la perte d'énergie est

$$2F' = PU + VJ.$$

D'autre part, il résulte des faits étudiés que P et V sont des fonctions linéaires de U et J,

$$P = KU + kJ,$$
$$V = \lambda U + KJ.$$

La fonction F' est donc une fonction quadratique et homogène des variables U et J, et l'on a

$$P = \frac{\partial F}{\partial U}, \qquad V = \frac{\partial F}{\partial J}.$$

Cette fonction F, qui fait connaître la perte d'énergie et qui est du second degré et homogène, répond à la définition des fonctions que lord Rayleigh a nommées *fonctions de dissipation*. On peut tirer de là certaines conséquences. Si, par exemple, on fait deux expériences et qu'on affecte des indices 1 et 2 les quantités relatives à ces deux expériences, on a, en vertu d'un théorème élémentaire,

$$U_2 \frac{\partial F}{\partial U_1} + J_2 \frac{\partial F}{\partial J_1} = U_1 \frac{\partial F}{\partial U_2} + J_1 \frac{\partial F}{\partial J_2},$$

ou

$$P_1 U_2 + V_1 J_2 = P_2 U_1 + V_2 J_1.$$

Et, si l'on prend $P_1 = 0$ et $J_2 = 0$, ce qui correspond aux deux cas les plus simples,

$$\frac{V_2}{P_2} = -\frac{U_1}{J_1}.$$

Il serait aisé de vérifier cette relation, en faisant avec un même appareil les deux expériences indiquées; mais, jusqu'à présent, personne n'a étudié, dans ces conditions, les transports électriques à travers les membranes poreuses, d'une part, et la production des forces électromotrices développées par les différences de pression sur les deux côtés des mêmes membranes, d'autre part.

Nous ferons remarquer que la façon dont M. Lamb établit des

relations entre les deux ordres de phénomènes considérés ne prouve nullement la nécessité d'une réciprocité entre eux; il n'est d'ailleurs pas difficile de faire voir que l'existence des premiers entraîne celle des seconds, ou inversement. Il suffit, pour cela, d'appliquer le principe de la conservation de l'électricité, dû à M. Lippmann; la démonstration se calquerait, pour ainsi dire, mot à mot, sur celles données par M. Lippmann pour les exemples qu'il a choisis. L. Poincaré.

W. HALDANE GEE et H. HOLDEN. — Experiments on electrolysis. Change of density of the electrolyte at the electrodes. (Expériences sur l'électrolyse. Changement de densité de l'électrolyte aux électrodes); *Philosophical Magazine*, 5e série, t. XXV, p. 276; 1888.

Si l'on fait passer un courant électrique dans un voltamètre à électrodes de palladium contenant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique pur et que l'on vienne à renverser le sens du courant, on voit apparaître au nouveau pôle positif des stries qui descendent le long de l'anode. Les auteurs du Mémoire ayant observé ce phénomène ont étudié les conditions dans lesquelles il se produit et discutent les diverses explications que l'on en peut donner; d'après leurs expériences, il est dû aux différences de concentration qui se produisent, comme on sait, dans un électrolyte, au voisinage des deux pôles. A l'anode la liqueur acide se concentre, et, si l'on n'observe pas en général les stries provenant de cette augmentation de densité, c'est que l'oxygène en se dégageant entraîne la liqueur vers le haut; mais vient-on à prendre pour électrode positive une lame de palladium ayant préalablement servi de cathode et renfermant par suite de l'hydrogène, on empêche le dégagement de gaz et les stries peuvent apparaître.

On sait d'ailleurs que pareil phénomène se produit dans des conditions plus simples et où l'interprétation ne donne pas lieu aux objections que l'on pourrait faire dans le cas un peu complexe examiné tout d'abord par MM. Haldane Gee et H. Holden. Christiani avait observé par exemple dans l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre, entre les lames de cuivre, des stries qui descendaient le long de l'anode et montaient au contraire le long de la cathode.

Les auteurs étudient un certain nombre de faits analogues, et annoncent, en terminant, un nouveau Mémoire où ils montreront l'influence considérable que peuvent avoir ces phénomènes sur la résistance des électrolytes.

L. Poincaré.

P.-A. SILJESTRÖM. — Om elektrisk ström genom mekaniskt tryck (Courants électriques produits par la pression); *Ofversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademien Förhandlingar*; 1888.

Dans l'expérience fondamentale de la thermo-électricité, la chaleur joue un double rôle; elle produit : 1° une force électromotrice, 2° une dilatation. M. Siljeström est donc porté à penser que, si l'on pouvait empêcher la dilatation, la force électromotrice subirait un accroissement ou, ce qui revient au même, que, si l'on produisait la dilatation sans variation de température, on engendrerait une force électromotrice de sens contraire à celle qui résulte d'une élévation de température.

L'auteur a cherché à mettre en évidence cette force électromotrice par l'expérience suivante. Deux cylindres creux de fer A et B sont réunis par une forte lame de maillechort encastrée dans leurs parois. L'un de ces cylindres A reçoit de l'air comprimé. Tout l'appareil est plongé dans la glace fondante, et des fils mettent les deux cylindres en communication avec un galvanomètre de Rumford.

L'air étant à la pression de 86^{atm} dans A, ce récipient est dilaté, et la température est uniforme dans tout l'appareil. D'après les idées de M. Siljeström, on devrait observer une déviation du galvanomètre en sens contraire de celle que produirait un échauffement du cylindre A. Or, dès que l'on ferme le circuit, on obtient, il est vrai, une déviation, mais dans le sens qui correspondrait à un échauffement. Cette déviation est temporaire : l'aiguille, après quelques oscillations, revient très sensiblement au repos.

Si l'on vient à diminuer la pression, on observe une déviation permanente de plus en plus considérable à mesure que la pression est plus faible, mais toujours dans le sens correspondant à un échauffement.

L'auteur admet que le phénomène observé résulte de la super-

position de deux forces électromotrices antagonistes : l'une ayant son origine dans quelque disposition accidentelle de l'appareil et sur laquelle il ne s'explique pas produirait seule les déviations dans le sens observé : l'autre, due à la dilatation et agissant dans le sens prévu par M. Siljeström, se trouverait exactement suffisante pour compenser la première quand la pression est de 86^{atm}; et, comme elle diminue avec la pression, elle laisserait subsister une portion de plus en plus grande de la force électromotrice antagoniste, à mesure que la pression est plus faible.

Il est bien clair que les observations de M. Siljeström ne fournissent qu'une première indication et ne sauraient être acceptées sans contrôle. E. Bouty.

ZEITSCHRIFT FUR KRISTALLOGRAPHIE UND MINERALOGIE VON P. GROTH.

Tomes XII et XIII; 1886-1887.

F.-J.-P. van CALKER. — Appareil universel de projection, etc., t. XII, p. 55.

Description d'un appareil servant à projeter les préparations de coupes de roches avec ou sans polarisation, les apparences des plaques cristallines en lumière polarisée parallèle ou convergente, les phénomènes de dichroïsme, etc.

F. PFAFF. — Courbe de dureté de la blende sur les faces du dodécaèdre rhomboïdal, t. XII, p. 180.

Sur une face de clivage de blende, parallèle aux faces du dodécaèdre rhomboïdal, la dureté a été trouvée égale à 10, 11, 12 (réellement 10,2; 11; 11,9) suivant des directions parallèles à la petite diagonale, aux côtés et à la grande diagonale. C'est un exemple nouveau de ce fait connu que les cristaux du système cubique conservent des propriétés variables avec la direction, toutes les fois que la loi du phénomène ne se ramène pas à un ellipsoïde se réduisant à une sphère pour les cristaux cubiques.

W. RAMSAY. — Méthode pour mesurer les indices de réfraction sur des prismes de grand angle réfringent, t. XII, p. 209.

L'auteur rappelle un procédé déjà employé par M. Brögger con-

sistant à immerger le prisme à mesurer dans une cuve rectangulaire remplie de liquide. On trouve facilement les formules donnant l'indice en fonction de l'angle réfringent de la déviation minimum fournie par le prisme, et de l'indice du liquide. M. Ramsay modifie le procédé en se servant d'un prisme à liquide où sera immergé le cristal. Il donne la formule reliant l'indice à la déviation minimum avec ou sans cristal. L'avantage de ce procédé est de pouvoir utiliser, dans bien des cas, des cristaux naturels et d'éviter ainsi la cause d'erreur résultant d'une taille imparfaite du prisme ou d'une appréciation erronée de l'angle des faces réfringentes avec les axes d'élasticité optique.

M. Ramsay cite des mesures très concordantes sur la topaze, l'anglésite, la blende, la horstigite.

A. SCHRAUF. — Constantes thermiques du soufre; contribution à l'étude des coefficients de dilatation, t. XII, p. 321.

Dans ce Mémoire très développé, M. Schrauf a étudié le soufre orthorhombique, partie sur des cristaux naturels, partie sur des cristaux artificiels. Le coefficient de dilatation cubique est déterminé par des mesures de densité dans l'eau par la méthode de la balance hydrostatique, à différentes températures, les mesures étant faites dans un laboratoire porté tout entier à la même température. On en tire, pour la densité à 16°,75 (par rapport à l'eau à 4°) et pour le coefficient vrai de dilatation cubique, à la même température,

$$D_{16.75} = 2,06665,$$
$$K_{16.75} = 0,000138354.$$

Russner avait trouvé

$$K_{20} = 0,0001665,$$

et Kopp

$$K_{6.5} = 0,00013701,$$
$$K_{31} = 0,000183.$$

M. Schrauf a fait des mesures directes sur la dilatation linéaire en mesurant au microscope la longueur d'un cristal à différentes températures; la vis micrométrique est tarée par l'observation d'un cristal de fluorine, en admettant le coefficient de dilatation donné par M. Fizeau. Malgré le soin apporté par l'observateur, il paraît difficile de compter beaucoup sur ces mesures qui ne

portent que sur une fraction de *micron*. Suivant l'axe principal on aurait

$$\lambda_{20,8} = 0,000021441.$$

Des mesures goniométriques sont faites à différentes températures et M. Schrauf en déduit les autres coefficients de dilatation. Le résultat de ses observations est, à la température de 21°, 25, pour les coefficients vrais de dilatation suivant l'axe principal λ^c, suivant la grande diagonale de la base rhombe λ^a et suivant la petite diagonale λ^b,

$$\lambda^c = 0,000021441,$$
$$\lambda^a = 0,000071384,$$
$$\lambda^b = 0,000086039.$$

Le coefficient de dilatation cubique qu'on en déduit est

$$0,000178864.$$

D'après les mesures de Kopp et celles de M. Fizeau, on trouve, à 20° C.,

0,000188455 (Kopp),
0,00017331 (Fizeau).

A la suite de ces premières mesures, M. Schrauf rapporte des mesures goniométriques à différentes températures, d'où il tire la variation des coefficients de dilatation avec la température. Nous renvoyons, sur ce point, au Mémoire original; les mesures goniométriques portent sur des quantités très petites et encore M. Schrauf reconnaît que ce n'est pas là la plus grande difficulté, mais qu'elle gît dans la mesure de la température du cristal. Nous l'en croyons volontiers.

Ces mesures sont suivies de considérations théoriques sur les rapports qu'on peut chercher à établir entre les constantes physiques et chimiques de différents corps.

J. BECKENKAMP. — Coefficients d'élasticité de l'alun de chrome et de l'alun de fer, t. XII, p. 422.

Suite du travail cité dans ce Recueil [1]. M. Beckenkamp, à

[1] *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 392.

l'aide de l'appareil de Warburg et Kock, a constaté que l'alun de chrome présente, au point de vue de l'élasticité, la même anomalie que l'alun ordinaire, c'est-à-dire que le rapport entre les coefficients d'élasticité de prismes perpendiculaires à une face du cube et à une face du dodécaèdre rhomboïdal est plus petit que 1, présentant d'ailleurs la même valeur que dans ce dernier corps, en opposition avec ce qu'on connaît dans les autres substances cubiques.

W. RAMSAY. — Sur l'absorption de la lumière dans l'épidote de Sulzbachtal, t. XIII, p. 97.

Dans ce Mémoire très intéressant, l'auteur a cherché, indépendamment de toute théorie, à étudier l'absorption de la lumière dans des échantillons déterminés d'une substance clinorhombique, fortement dichroïque. Dans toute substance cristallisée, les axes et les plans de symétrie, qu'accuse la forme extérieure, sont des axes et des plans de symétrie pour toutes les propriétés physiques; mais nos connaissances ne vont pas plus loin. On sait que, dans un cristal clinorhombique, dans le plan de symétrie se trouvent deux axes cristallographiques, deux axes d'élasticité optique, deux axes de dilatation, etc., sans qu'on ait pu, jusqu'à présent, établir aucune relation entre les positions de ces divers axes. Certaines propriétés physiques peuvent être représentées dans leur valeur à partir d'un point par les rayons vecteurs d'un ellipsoïde, et présentent dès lors, dans un plan de symétrie, deux directions rectangulaires entre elles, correspondant au maximum et au minimum.

En particulier, M. Mallard ([1]) a admis qu'il en était ainsi pour l'absorption de la lumière dans les cristaux dichroïques, et regarde en même temps comme probable que les directions des vibrations des rayons le plus ou le moins absorbés coïncident avec les axes d'élasticité optique. M. H. Becquerel ([2]), dans son très intéressant Mémoire sur les raies d'absorption dans les sels de didyme, trouve, pour chaque raie, trois directions rectangulaires d'absorption maximum, moyenne et minimum, et, admettant

---

([1]) *Bulletin de la Société minéralogique*, t. VI, p. 45.
([2]) *Comptes rendus*, t. CIV, p. 165; 1887.

jusqu'à un certain point la dépendance des axes d'élasticité optique et des axes d'absorption, trouve dans la forte dispersion de ces derniers l'indication, sinon la preuve, de mélanges isomorphes.

Les résultats expérimentaux de M. W. Ramsay sont en désaccord avec cet ordre d'idées. Il trouve, dans la substance particulière qu'il a étudiée, que, pour les vibrations se produisant dans le plan de symétrie, les directions d'absorption maximum et minimum n'ont aucun rapport avec les axes d'élasticité optique, et, fait très remarquable et qui semble bien établi par ses expériences, que ces directions ne sont pas rectangulaires entre elles.

Il est arrivé d'abord à ces conclusions par l'observation en lumière blanche de huit plaques parallèles à l'axe de symétrie et dont la direction relativement aux axes d'élasticité optique était connue. Il les a établies plus complètement par des mesures faites avec des radiations bien définies.

La lumière homogène est obtenue à l'aide d'un spectre réel tombant sur une fente au foyer de la lunette d'un spectroscope; les rayons lumineux traversent un nicol, la lame cristalline, et sont reçus sur une loupe dichroscopique d'Haidinger. Avant la mise en place de la lame, le nicol est tourné jusqu'à l'extinction d'une des deux images de la loupe; à ce moment, les sections principales du nicol et du prisme biréfringent de la loupe sont parallèles. La lame est placée de manière à maintenir l'extinction; une de ses sections principales est parallèle aux deux précédentes. Pour amener à l'égalité les deux images fournies par la loupe, il faudra tourner le nicol de 45° dans le cas où la lame n'est pas dichroïque, d'un angle différent dans le cas où elle l'est. De la connaissance de cet angle on déduit facilement le rapport des intensités des deux rayons qui vibrent suivant les sections principales de la lame.

Avec les huit lames faisant des angles connus avec les axes d'élasticité, on trouve les valeurs relatives de l'absorption pour des vibrations s'effectuant dans le plan de symétrie; les courbes qui les figurent ne sont nullement des ellipses, mais des courbes sans axe de symétrie, se rapprochant de la forme d'une lemniscate; les rayons vecteurs maximum et minimum ne sont pas rectangulaires, et leur dispersion est fort différente. Ainsi, les angles que font les directions de vibration correspondant au minimum d'absorption avec un des axes d'élasticité optique varient de 11° à 41°

pour des radiations allant de la raie B aux raies *b*, et ceux des directions d'absorption maximum avec l'autre axe d'élasticité varient, pour les mêmes radiations, de 28° à 45°.

Ces observations ont été appuyées de mesures faites sur la chaleur transmise à travers la plaque; ces dernières sont très suffisamment d'accord avec les autres, bien que la nécessité d'employer de la lumière hétérogène fasse plus que compenser la supériorité des méthodes thermoscopiques sur les méthodes photométriques.

P. DRUDE. — *Sur l'absorption de la lumière dans les cristaux monocliniques*, t. XIII, p. 567.

L'auteur a cherché à rendre compte théoriquement, en s'appuyant sur la théorie de l'absorption de M. Voigt, des résultats expérimentaux obtenus par M. Ramsay et qui sont rappelés ci-dessus. Nous ne pouvons, pour un Mémoire purement mathématique, que renvoyer au travail original; il y a lieu de signaler cependant l'accord très satisfaisant entre les calculs de M. Drude et les expériences de M. Ramsay.

H. NIEDMANN. — *Coefficients d'élasticité de la barytine*, t. XIII, p. 362.

Expériences faites à l'aide de l'appareil de Warburg et Kock, dont une description sommaire a été donnée dans ce Recueil (¹). Des plaques circulaires, chargées en leur centre d'un poids connu, subissent une flexion mesurée par le déplacement des franges d'interférence produites entre la plaque et une lame fixe; les flexions sont variables avec l'orientation des points d'appui. M. Niedmann a représenté ses expériences par des courbes dont les rayons vecteurs sont proportionnels aux flexions observées dans cette direction. Trois plaques étaient taillées perpendiculairement aux trois axes cristallographiques; les courbes sont naturellement symétriques par rapport aux axes cristallographiques, mais s'éloignent beaucoup de la forme elliptique. Dans le plan h^1, normal à la petite diagonale de la base rhombe, on a deux minima pour les axes, un minimum absolu pour l'axe vertical, un

(¹) *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. VI, p. 392.

minimum relatif pour la grande diagonale et un maximum pour une direction faisant, avec cette dernière ligne, un angle de 38°. Dans le plan de la base, on a un maximum absolu pour la grande diagonale, un maximum relatif pour la petite et un minimum pour l'angle de 39° avec la petite diagonale.

Ces mesures ont été appuyées par d'autres faites sur des prismes rectangulaires, parallèles à chacun des axes et permettant de mesurer les coefficients d'élasticité dans chacune de ces trois directions. Les valeurs admises par l'auteur pour ces coefficients, calculés par la formule de Warburg, sont :

		kg
Parallèlement à l'axe vertical	(*maximum absolu*)....	8487,8
Parallèlement à la petite diagonale	....	6497,1
Parallèlement à la grande diagonale	....	5409,4
Dans le plan de la base à 39° de la petite diagonale.	(*maximum relatif*)..	6790,4
Dans le plan h^1, à 38° de la grande diagonale.	(*minimum absolu*)...	4769,0

H. DUFET.

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ PHYSICO-CHIMIQUE RUSSE.

Tome XIX, 1887.

C. KRAJEWITSCH. — Sur la formule de Van der Vaals, p. 1-6.

L'auteur fait ressortir l'utilité, pour l'avancement de la Science, des diverses formules empiriques, exprimant le volume des liquides et cherche, parmi les équations de la Théorie mécanique de la chaleur, un critérium de la valeur scientifique de ces formules.

V. ROSENBERG. — Quelques expériences de cours sur l'Optique élémentaire, p. 7-12.

Pour démontrer l'influence de l'indice de réfraction du milieu sur la marche des rayons, l'auteur se sert d'une boîte rectangulaire en verre, de 16^{cm} de longueur, de 6^{cm} de hauteur et de 6^{cm} de largeur, dont le fond, placé dans le même plan que la surface

d'une grande planche blanche, est aussi peint en blanc. Le faisceau divergent, projeté par une bougie placée à $0^m,5$ d'une fente verticale, tombe sur la face antérieure de la boîte, produit sur la planche et sur son fond une trace lumineuse, et vient se projeter sur un second écran vertical. Si l'on remplit la boîte d'eau à demi et si l'on place dedans un prisme, on verra à la fois la trace du rayon direct et des rayons réfractés en vertu des indices de réfraction du prisme relatifs à l'air et à l'eau.

Si l'on place une lentille cylindrique ou sphérique à l'extérieur ou à l'intérieur de la boîte, on constate facilement la différence des longueurs focales dans l'air et dans l'eau.

Enfin, si l'on met dans l'eau une lentille convexe formée par deux verres de montre ou par deux fragments d'une cuvette cylindrique à cristallisation, cimentés ensemble et contenant de l'air, on constate qu'elle agit comme une lentille divergente.

G. WOULF. — Sur la théorie de la rotation du plan de polarisation de la lumière, p. 13-16.

Fresnel admet, pour l'explication de la polarisation rotatoire, que le rayon polarisé se dédouble, en entrant dans un milieu doué de pouvoir rotatoire, en deux rayons polarisés circulairement, de directions de rotation contraires, et de longueurs d'onde différentes λ_l et λ_r. L'angle de rotation pour l'unité d'épaisseur du milieu φ s'exprime par la formule

$$\varphi = \pi\left(\frac{1}{\lambda_l} - \frac{1}{\lambda_r}\right).$$

M. Cornu est arrivé, en discutant le problème, à formuler la loi suivante, qu'il considère comme probable, mais non encore démontrée :

Le dédoublement d'une onde polarisée rectilignement en deux ondes polarisées circulairement en sens inverses, s'effectue de manière que la moyenne [1] *des vitesses de propagation des ondes dédoublées soit égale à la vitesse de propagation de*

---

[1] Harmonique ou arithmétique; M. Cornu introduit à dessein cette incertitude.

l'onde unique qui existe dans les conditions où les causes de ce dédoublement n'agissent pas.

L'auteur fait remarquer que la loi de M. Cornu devient une loi générale et absolument nécessaire, si l'on considère la différence de la longueur d'onde des deux rayons circulaires comme conséquence et non comme cause de la rotation du plan de polarisation. En effet, si le plan de polarisation du rayon a subi une rotation égale à $\lambda_0\varphi$ après avoir traversé une épaisseur λ_0 du milieu, la deuxième intersection des hélices représentant les lieux géométriques des particules de l'éther des deux rayons circulaires dans un même moment doit se produire sur une génératrice distante de la génératrice passant par la première intersection de cet angle $\lambda_0\varphi$. Mais on mesure la longueur d'onde le long de la génératrice passant par le point initial commun des deux hélices, par conséquent cette longueur d'onde devient nécessairement plus grande pour l'un des deux rayons, et plus petite pour l'autre. En développant la surface cylindrique, l'auteur parvient par des considérations purement géométriques aux expressions

$$\lambda_l = \frac{2\varpi\lambda_0}{2\varpi + \lambda_0\varphi}, \quad \lambda_r = \frac{2\varpi\lambda_0}{2\varpi - \lambda_0\varphi}.$$

La différence des valeurs réciproques de ces expressions donne, après une transformation facile, l'expression du pouvoir rotatif, d'après Fresnel,

$$\varphi = \varpi\left(\frac{1}{\lambda_l} - \frac{1}{\lambda_r}\right).$$

La somme des mêmes valeurs donne une loi nouvelle

$$\frac{1}{\lambda_l} + \frac{1}{\lambda_r} = \frac{1}{\lambda_0},$$

c'est-à-dire que λ_0 est la moyenne harmonique de λ_r et de λ_r. En multipliant cette dernière expression par λ, longueur d'onde du rayon incident dans l'air, et en remplaçant les quotients des longueurs d'onde par les indices de réfraction correspondants, on obtiendra la loi de M. Cornu

$$\frac{r + l}{2} = n.$$

C. KRAIEWITSCH. — Sur la porosité longitudinale des parois des tubes en verre. p. 23-27.

Pendant la fabrication des tubes, les bulles contenues dans la masse semi-liquide du verre en fusion sont aussi étirées et forment des tubes dans l'épaisseur des parois. L'auteur a constaté par des expériences directes que ce défaut des tubes du commerce intervient d'une manière fâcheuse pendant la préparation des baromètres et d'autres appareils destinés à tenir le vide. Il arrive souvent pendant le travail du verre à la lampe que le gaz, contenu dans un tube capillaire de cette sorte, se dilate assez pour faire crever sa paroi à la surface intérieure du tube à l'endroit chauffé. Alors le gaz, contenu dans la cavité capillaire, passe peu à peu dans le vide formé à l'intérieur du tube. En répétant l'opération, on parvient néanmoins, dans ce cas, à obtenir un vide parfait et stable, ce qui est évidemment impossible si l'autre bout de la cavité capillaire est ouvert dans l'air extérieur.

Pour obvier à ce dernier inconvénient, l'auteur propose de couper et non d'étirer à la lampe le tube à travailler, à l'un de ses bouts, avant de le fermer à l'autre, destiné à tenir le vide. Les tubes restent ouverts à un bout dans ce mode d'opérer, et par conséquent ils ne peuvent crever pendant le travail (¹).

N. PILTSCHIKOFF. — Sur la manière de déduire les lois de Descartes du principe de Huygens, 27-32.

La démonstration usuelle, fondée sur la considération du mouvement des particules d'éther contenues dans le plan normal à la surface de l'onde plane et passant par sa direction, paraît insuffisante à l'auteur. En effet, le plan de l'onde réfléchie ou réfractée n'est pas le seul plan tangent au système de sphères considérées : il en existe une infinité, et leur enveloppe forme une surface conique. Mais toute incertitude disparaît, si l'on remarque, avec l'auteur, que le faisceau incident doit avoir une largeur finie pour

(¹) Je puis constater que le fait discuté par M. Kraiewitsch était depuis longtemps connu des souffleurs de verre de profession, mais peut-être qu'ils n'en ont pas apprécié toute la valeur.

que les lois de Descartes lui soient applicables. En considérant les enveloppes coniques correspondant aux deux rayons extrêmes d'un tel faisceau, on voit qu'un seul plan leur est tangent à la fois, et détermine la surface de l'onde réfléchie.

C. TSCHEHOWITCH. — Sur les empreintes électriques de Karsten et le moyen de les fixer, p. 39-49.

L'auteur pose sur une plaque de verre une pièce de monnaie communiquant à l'une des électrodes d'une petite machine électrique de Voss; un morceau de feuille d'étain, appliqué sur l'autre surface du verre, est en communication avec la deuxième électrode. Après un nombre suffisant de décharges, on fait tomber la pièce, on verse sur la surface du verre une faible solution de stéarine dans de la benzine et on la fait couler à la manière dont on recouvre de collodion une plaque photographique. A mesure que la benzine s'évapore, la figure apparaît d'elle-même, la stéarine s'accumulant aux endroits où le métal touchait le verre. Pour rendre les figures plus visibles, on peut mélanger à la dissolution de stéarine un peu d'oxyde de zinc, de mercure ou de plomb en poudre impalpable, mais le moindre excès de poudre rend les figures empâtées. Une mince couche de vaseline, appliquée sur le verre avant l'expérience, s'éloigne de la périphérie de la pièce pendant l'électrisation et laisse le verre à nu. Après avoir ôté la pièce, on trouve au-dessus une figure bien définie, mais négative par rapport à celles obtenues par la première méthode.

L'auteur a constaté à l'aide d'un électroscope que, contrairement à la nomenclature de Karsten, la figure *négative,* formée par l'électrode positive, est constituée par une charge d'électricité positive, et réciproquement. On efface une figure, de sorte qu'elle ne se reproduit plus à l'aide de l'haleine, en frottant le verre avec un linge mouillé, mais le frottement d'un linge sec ne produit qu'une action faible.

W. SKOBELIZINE et D. ZISERLING. — Sur le phénomène de Peltier à diverses températures, p. 121-133.

Le but de l'étude des auteurs était d'observer le phénomène de Peltier à diverses températures et de comparer les résultats aux

nombres calculés d'après la formule de Tait. Les expériences ont été faites avec un couple fer-cuivre, à l'aide d'une sorte de thermomètre différentiel à air, entre 6° et 100°. D'un grand nombre d'observations on déduit que l'intensité du phénomène diminue quand la température croît de 0° à 100°, mais irrégulièrement. A 20° il y a un minimum relatif et à 60° un maximum relatif. La formule de Tait donne des nombres un peu plus grands que l'expérience.

D. GOLDHAMMER. — Sur l'influence de l'aimantation sur la conductibilite des métaux, p. 145-157.

L'auteur a étudié trois métaux diamagnétiques : le bismuth, le tellure et l'aluminium, et trois magnétiques : le fer, le nickel et le cobalt. Le bismuth et le tellure ont été préparés en forme de plaques minces par voie de fusion, et les autres par précipitation galvanique sur des cathodes en verre platiné. Un pont de Wheatstone-Thomson donnait le moyen de mesurer des variations de conductibilité de ces plaques placées dans le champ d'un fort électro-aimant si ces variations excédaient 0,005 pour 100 de la résistance primitive. Le long des lignes de force du champ magnétique, la résistance augmentait pour tous les métaux observés, mais dans la direction normale aux lignes de force elle augmente pour les métaux diamagnétiques et diminue pour les magnétiques. Le changement des pôles de l'électro-aimant est sans influence sur le résultat.

J. BORGMANN. — Expérience sur la propagation de l'électricité dans l'air, p. 178-180 et 297-335.

L'auteur a continué ses recherches de l'année précédente [1]. Cette fois la machine électrique a été mise en mouvement par une machine de Gramme et une pile, pour plus de régularité, et le potentiel des flammes a été mesuré à l'aide d'un électromètre *long range* de Thomson. Voici quelques résultats : la flamme anode présente une résistance particulière au courant, plus grande

---

[1] Voir *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 224.

que la flamme cathode. Le quotient de la force du courant dérivé par une flamme cathode par celle dérivée par une flamme anode est un nombre constant, 0,84 environ ; il est indépendant de la distance des flammes, de la force du courant fondamental et de l'absence ou de la présence d'un écran sur le parcours du courant.

Il se forme dans l'air des surfaces de niveau qui ne changent pas avec le signe de l'électricité. La différence de potentiel pour un même déplacement vertical est moindre au-dessus du niveau de la flamme déchargeant l'électricité dans l'air qu'au-dessous.

Le galvanomètre en communication avec une flamme peut servir à la mesure de l'électricité atmosphérique.

W. LERMANTOFF.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Annales de Chimie et de Physique.

6e série, t. XIV; mai 1888.

J. CHAPPUIS et CH. RIVIÈRE. — *Sur la réfraction des gaz comparée à leur compressibilité*, p. 5.

E. BOUTY. — *Sur la conductibilité électrique des dissolutions salines ou acides de concentration moyenne*, p. 36.

E. BOUTY. — *Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques*, p. 74.

A. CROVA. — *Sur l'enregistrement de l'intensité calorifique de la radiation solaire*, p. 121.

Juin 1888.

E. EDLUND. — *Considérations sur certaines théories relatives à l'électricité atmosphérique*, p. 145.

H. BECQUEREL. — *Recherches sur les variations des spectres d'absorption dans les cristaux*, p. 170.

H. BECQUEREL. — *Recherches sur les variations des spectres d'absorption dans les composés du didyme*, p. 257.

M. BERTHELOT. — *Sur la graduation des tubes destinés aux mesures gazométriques*, p. 279.

J. CHAPPUIS et CH. RIVIÈRE. — *Sur les tensions de vapeur du cyanogène*, p. 286.

Philosophical Magazine.

5e série, t. XXV; mai 1888.

T. Pelham Dale. — *Relation numérique entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde dans un milieu réfringent; limite de la réfraction*, p. 325.

A. Grunwald. — *Analyse spectrale mathématique du magnésium et du carbone*, p. 343.

L. Bell. — *La longueur d'onde absolue de la lumière;* 2e Partie, p. 350.

H. Tomlinson. — *Température à laquelle le nickel commence à perdre soudainement ses propriétés magnétiques*, p. 372.

O. Heaviside. — *Sur les ondes électromagnétiques. Vibrations forcées des systèmes électromagnétiques*, p. 379.

J. Parker. — *Thermodynamique des cryohydrates*, p. 406.

C.-V. Boys. — *Expériences avec des bulles de savon*, p. 409.

R.-H.-M. Bosanquet. — *Sur l'usage du mot « résistance » dans la description des phénomènes physiques*, p. 419.

Wladimir Michelson. — *Essai théorique sur la distribution de l'énergie dans les spectres des solides*, p. 425.

Wiedemann's Annalen.

T. XXXIII, n° 4; 1888.

Fr. Stenger. — *Sur la régularité que présentent les spectres d'absorption d'un corps*, p. 577.

A. v. Oettingen et A. v. Gernet. — *Sur l'explosion du gaz tonnant*, p. 586.

E. Lecher. — *Sur la force électromotrice inverse qui accompagne les phénomènes lumineux galvaniques*, p. 609.

S. Arrhenius. — *Conductibilité de l'air illuminé*, p. 638.

W.-C. Roentgen et J. Schneider. — *Sur la compressibilité de l'eau*, p. 644.

F. Meyer zur Capellen. — *Théorie mathématique des vibrations transversales d'une verge de section variable*, p. 661.

F. Kohlrausch. — *Conductibilité calorifique de l'acier doux et de l'acier dur*, p. 678.

L. Natanson. — *Théorie cinétique des gaz imparfaits*, p. 683.

F. Narr. — *Électrisation des gaz*, p. 702.

A. Geckel. — *Remarques sur un Mémoire de M. P. Duhem relatif au phénomène de Peltier*, p. 710.

TABLE DES MATIÈRES.

JUIN 1888.

15139 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

JOURNAL

DE PHYSIQUE

THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER,

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLUARD, ANDRÉ, ANGOT, BAILLAUD, H. BECQUEREL, BENOIT, BERTHELOT,
BERTRAND, BICHAT, BLONDLOT, BOURBOUZE,
BOUTAN, BRANLY, BRILLOUIN, BRISSE, CAILLETET, CASPARI,
CHAUTARD, CROVA, DAGUENET, DAMIEN, DECHARME, DEPREZ, DUFET,
DUHEM, DUTER, ÉLIE, FERNET, FOUSSEREAU, GARIEL, GERNEZ, GOUY, GRÉHANT,
GUÉBHARD, GRIPON, JOUBERT, KROUCHKOLL, LEDUC, LEMOINE, LESPIAULT,
LIPPMANN, J. MACÉ DE LÉPINAY, MALLARD, MAREY, MARIÉ-DAVY, MAURAT,
MERCADIER, MOUTIER, NEYRENEUF, PELLAT, RAYET, RESAL, RIVIÈRE,
DE ROMILLY, SARRAU, SEBERT, VIOLLE, WOLF.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VIII. — JUILLET 1888.

PARIS,

AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,

40, RUE D'ULM, 40.

Le *Journal de Physique théorique et appliquée* paraît chaque mois et forme par an un volume grand in-8 de 36 feuilles, avec figures dans le texte. Les seize premiers volumes, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887 se vendent séparément.. 15 fr.

Les abonnements sont annuels et partent de janvier.

Prix pour un an (12 numéros) :

Paris et pays faisant partie de l'Union postale............ 15 fr.
Autres pays.. 17

On s'abonne dans tous les bureaux de poste, au nom de M. Ch. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

Tout ce qui concerne la rédaction doit être adressé à M. Bouty, rue du Val-de-Grâce, 9.

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé à M. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

APPLICATION DU PRINCIPE DE CARNOT AUX RÉACTIONS ENDOTHERMIQUES;

PAR M. H. PELLAT.

M. Potier ([1]), en appliquant aux réactions chimiques l'inégalité de Clausius $\left(\int \frac{dQ}{T} < 0\right)$, a montré qu'une réaction endothermique n'est possible que si la température des corps réagissants est supérieure à celle où la réaction devient réversible (température de dissociation ou d'antidissociation). M. Potier suppose, du reste, que la température des corps réagissants est la même que celle des sources qui fournissent la chaleur.

Nous allons distinguer la température t des corps qui donnent lieu à la réaction endothermique de la température T de la source A qui fournit, sous forme de chaleur, par rayonnement ou par conductibilité, toute l'énergie nécessaire à cette réaction. T ne peut pas être inférieur à t, mais il peut lui être supérieur, et même très supérieur si la source A agit par rayonnement. En faisant cette distinction, l'application du principe de Carnot va nous conduire à une loi analogue à celle de M. Potier, mais plus générale.

Considérons un corps explosif ou un mélange explosif a, provenant d'une réaction endothermique à laquelle des corps b ont donné naissance, par exemple du chlorure d'azote ou un mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène; on ne peut pas élever indéfiniment la température de ce corps ou de ce mélange explosif a sans que la réaction exothermique inverse de la précédente se produise spontanément et régénère le système b ([2]) : vers 500° le mélange d'oxygène et d'hydrogène détone en reproduisant l'eau; bien au-dessous de cette température le chlorure d'azote se décompose spontanément. Nous appellerons T_1 la plus basse tempé-

([1]) *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 56-57.

([2]) Dans le cas où la réaction exothermique engendrerait un ensemble de produits différents de b, le raisonnement qui sert à établir la loi ne serait plus rigoureux. Ce cas ne se présentera jamais, bien entendu, si la réaction exothermique donne naissance à un seul produit, ou si les corps simples, mis en présence, ne peuvent fournir qu'un seul composé.

rature à laquelle la réaction exothermique se produit nécessairement. Cette définition donnée, voici la loi :

1° *La température* T *de la source* A *ne peut être inférieure à* T_1 ;

2° *Si la température des corps réagissants est inférieure à* T_1, *la température* T *de la source* A *doit être d'autant plus élevée au-dessus de* T_1 *que la réaction considérée est plus fortement endothermique.*

Dans le cas où la température t des corps qui donnent lieu à la réaction endothermique est supérieure à T_1, comme on doit toujours avoir $T \geqq t$, il en résulte $T > T_1$, et la première partie de la loi est satisfaite. Voici la démonstration de cette première partie dans l'autre cas, celui où t est inférieur à T_1.

Grâce à la source A, produisons la réaction endothermique à la température t ($\leqq T$); portons les produits a de cette réaction à la température T_1 au moyen de la chaleur q fournie par des régénérateurs de chaleur R; à T_1 la réaction exothermique se produit et il y a une quantité de chaleur Q créée, que les corps céderont à une source C à T_1^0; les produits b de cette réaction sont ensuite refroidis par les régénérateurs de chaleur R jusqu'à t; ils céderont ainsi à R une quantité de chaleur q' sensiblement égale à q; en faisant agir de nouveau la source A, nous pourrions répéter indéfiniment ce cycle d'opérations, par lequel de la chaleur prise à une source A à T° serait transportée sur une source B à T_1^0, sans autre transport de chaleur, puisque les régénérateurs reçoivent ce qu'ils ont donné ([1]), et sans fournir de travail ([2]). D'après l'axiome

---

([1]) La quantité de chaleur q' ne peut différer notablement de q que dans le cas où il y aurait entre T_1 et t un changement d'état physique pour les produits a ou b. Si q est supérieur à q', les conséquences de notre raisonnement subsistent *a fortiori;* si q est inférieur à q', on pourra, à l'aide d'une machine thermique, faire monter la quantité de chaleur $q' - q$ du régénérateur sur la source A ou A' que nous considérons plus loin, ce qui nécessitera une dépense de travail et, en dernière analyse, un abaissement, assez faible du reste, de la valeur de la température K à laquelle la température de la source A doit être upérieure.

([2]) Nous négligeons ici et dans ce qui suit le travail des pressions extérieures, en général très faible, et tout à fait nul si les réactions se font dans des vases inextensibles, ce qu'on peut toujours supposer.

de Clausius, équivalent, comme on le sait, au principe de Carnot, ceci n'est possible que si l'on a $T \geqq T_1$.

Non seulement la température de la source A doit être supérieure à T_1, mais, si la réaction endothermique s'accomplit à une température t inférieure à T_1, la température de la source doit être d'autant plus élevée au-dessus de T_1 que la réaction considérée absorbe plus de chaleur, comme nous allons le montrer. Dans ce qui suit, les températures sont comptées sur l'échelle absolue.

Quand les produits a de la réaction endothermique donnent à T_1 la réaction exothermique inverse, les produits b de cette réaction sont portés d'abord à une température élevée T_2, par suite de la chaleur créée par cette réaction. Pour fixer les idées, nous allons considérer d'abord le cas particulier où la réaction endothermique ne peut pas se produire spontanément entre T_2 et T_1, même partiellement, c'est-à-dire, par exemple, le cas où, un composé exothermique étant formé, celui-ci ne subit aucune dissociation entre T_2 et T_1. Supposons la série d'opérations suivantes qui ramènent les corps à l'état initial : 1° réaction endothermique à t° sous l'influence de la source A à T° (que nous supposons inférieure à T_2°, sans quoi il n'y aurait pas à faire de démonstration); 2° échauffement des produits a de t à T_1, par les régénérateurs de chaleur R; 3° réaction exothermique à T_1° : les produits b sont portés par là à T_2°; 4° refroidissement des produits b de T_2° à $\theta^{\circ} (> T)$ par une source C à cette température θ, à laquelle est cédée ainsi une quantité de chaleur

$$Q_1 = m(T_2 - \theta),$$

en désignant par m la capacité calorifique moyenne des produits b entre T_2 et θ; 5° refroidissement de θ à T par une source A' à T°; 6° refroidissement de T à T_1 par une source B à T_1 à laquelle est cédée ainsi une quantité de chaleur

$$Q_2 = m'(T - T_1),$$

en désignant par m' la capacité calorifique moyenne des produits b entre T et T_1; 7° refroidissement de T_1 à t par les régénérateurs.

Par ces transformations, on a transporté une quantité Q_1 de chaleur d'une source A à une autre C à température plus élevée,

mais aussi on a transporté une quantité Q_2 de chaleur de A sur une source B à plus basse température. Or nous pouvons, à l'aide d'une machine de Carnot fonctionnant à rebours, prendre cette quantité Q_2 de chaleur à la source B et la reporter sur la source A ou A′, à condition de fournir à cette machine un travail égal à

$$W = EQ_2\left(\frac{T}{T_1} - 1\right) = Em'(T - T_1)\left(\frac{T}{T_1} - 1\right).$$

Nous pouvons fournir ce travail W à l'aide d'une seconde machine de Carnot fonctionnant dans le sens direct, puisant une quantité Q_3 de chaleur à la source C et ayant pour source de froid A ou A′; on a

$$Q_3 = \frac{W\theta}{E(\theta - T)} = \frac{m'(T - T_1)^2\theta}{(\theta - T)T_1}.$$

Or, d'après l'axiome de Clausius, on ne peut pas avoir $Q_3 < Q_1$, puisque, s'il en était ainsi, sans chute de chaleur et sans fournir de travail à l'ensemble des deux machines, on aurait transporté une quantité $Q_1 - Q_3$ de chaleur de A sur C qui est à une température plus élevée. On doit donc avoir $Q_1 \leqq Q_3$, ou, puisqu'on a sensiblement $m = m'$,

$$(1) \qquad T_2 - \theta \leqq \frac{(T - T_1)^2\theta}{(\theta - T)T_1}.$$

Le second membre augmentant avec T, il faut que la température de la source A soit égale ou supérieure à la valeur k de T qui satisfait à l'égalité (1). En outre, comme la température θ de la source C est arbitrairement choisie entre T_1 et T_2, il faut que la température de A soit égale ou supérieure à la plus grande des valeurs de k qu'on peut obtenir en faisant varier θ de T_1 à T_2. Nous désignerons par K cette plus grande valeur de k et par Θ la valeur de θ correspondante, de façon qu'on a

$$(2) \qquad T_2 - \Theta = \frac{(K - T_1)^2\Theta}{(\Theta - K)T_1}.$$

Un calcul facile donne pour les valeurs de K et de Θ

$$(3) \qquad \begin{cases} K = T_1\left[\frac{3}{2} + \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} - \sqrt{\frac{5}{4} + \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}}\right], \\ \Theta = \sqrt{KT_2}. \end{cases}$$

C'est ainsi que, pour $\frac{T_2}{T_1} = 3$, on trouve

$$\frac{\Theta}{T_1} = 2,125 \quad \text{et} \quad \frac{K}{T_1} = 1,505.$$

Le rapport $\frac{K}{T_1}$ est d'autant plus grand que $\frac{T_2}{T_1}$ est plus considérable et, par conséquent, que la réaction considérée est plus fortement endothermique.

Ces conclusions subsistent *a fortiori* dans le cas où la réaction endothermique pourrait se produire entre T_2 et T_1, ce qui les rend tout à fait générales. Faisons, en effet, subir aux corps réagissants le cycle des opérations précédemment décrites en prenant Θ déterminé par les égalités (3) pour température de la source C, et, pour fixer les idées, considérons, comme réaction endothermique la décomposition de l'eau. A T_1 (273°+ 500° environ), le mélange d'hydrogène et d'oxygène détone et la température s'élève à T_2 (273°+ 2200° environ); mais à T_2, à cause de la dissociation sensible de la vapeur d'eau, il y a encore de l'hydrogène et de l'oxygène libres dans le mélange. En refroidissant celui-ci à Θ (273°+ 1370° environ) par la source C, on cède à cette source non seulement la quantité de chaleur $Q_1 = m(T_2 - \Theta)$, mais encore une quantité Q'_1 due à la combinaison d'une partie de l'oxygène et de l'hydrogène, la dissociation diminuant à mesure que la température s'abaisse. De même, quand on refroidit de T à T_1, outre la quantité de chaleur $Q_2 = m(T - T_1)$ cédée à B, il peut y avoir encore une quantité de chaleur Q'_2 due à la combinaison de ce qu'il reste à T d'oxygène et d'hydrogène libres. Comme la dissociation (ou l'antidissociation dans le cas où la réaction endothermique serait la formation d'un corps explosif) croît avec la température plus rapidement qu'une fonction linéaire, on a

$$(4) \qquad \frac{Q'_2}{T - T_1} < \frac{Q'_1}{T_2 - \Theta}.$$

Or, de même que ci-dessus, le principe de Clausius nous montre qu'on doit avoir la relation suivante, qui ne diffère de (1) qu'en ce que Q'_1 et Q'_2 ont été respectivement ajoutées à Q_1 et Q_2 :

$$(5) \qquad T_2 - \Theta + \frac{Q'_1}{m} \leq \frac{(T - T_1)^2 \Theta}{(\Theta - T) T_1} + \frac{Q'_2 (T - T_1) \Theta}{m(\Theta - T) T_1}.$$

Le second membre croît avec T et pour $T = K$ ($273° + 890°$ environ) l'inégalité n'est pas satisfaite, puisqu'en vertu de (2) on tire de (5)

$$\frac{Q'_2}{K - T_1} \geqq \frac{Q'_1}{T_2 - \theta},$$

ce qui est impossible d'après (4); par conséquent, on doit avoir $T > K$.

Dans la plupart des expériences de laboratoire, la source calorifique est constituée par les parois des vases qui renferment les substances réagissantes; la température de la source est donc très voisine de celle des corps qui entrent en réaction. Dans ce cas, qui est celui où s'est placé M. Potier, notre loi indique que la température des corps doit être supérieure à T_1 pour que la réaction endothermique se produise et par conséquent que la réaction doit être limitée par la réaction inverse : la température doit être supérieure à celle de la dissociation (ou de l'antidissociation). On retrouve ainsi la loi de M. Potier, comme cas particulier de la loi énoncée ci-dessus.

Ceci nous montre l'impossibilité d'effectuer des réactions endothermiques dans des vases opaques aux basses températures ($< T_1$). Mais cette impossibilité n'existe plus si l'on fait agir par rayonnement une source à température élevée, ce qu'on exprime habituellement en disant que c'est la *lumière* qui a accompli la réaction. Ainsi l'acide carbonique de l'air est décomposé à la température ordinaire par les parties vertes des végétaux et le carbone s'unit aux éléments de l'eau; c'est là une réaction fortement endothermique : aussi n'est-elle possible que par le rayonnement d'une source à température très élevée, le Soleil. Notre loi permet d'affirmer (si toutefois le principe de Carnot reste exact pour les transformations accomplies chez les êtres vivants) que l'action chlorophyllienne ne peut avoir lieu que sous l'influence d'une source à une température notablement plus élevée que celle où les produits végétaux commencent à prendre feu.

Plus la température d'une source est élevée, plus son spectre s'étend loin du côté de l'ultra-violet. Sans prétendre expliquer complètement, par le principe de Carnot, l'efficacité bien connue des radiations très réfrangibles pour produire les réactions chi-

miques, nous ferons remarquer pourtant que certaines réactions endothermiques pourront être effectuées par des radiations très réfrangibles, tandis qu'elles ne pourront pas l'être, d'après notre loi, par des radiations moins réfrangibles, parce que celles-ci peuvent être émises par des sources à température trop basse.

Le mode de raisonnement que nous avons appliqué aux réactions endothermiques en général peut servir, dans des cas particuliers, à trouver une limite supérieure à K pour la température que doit avoir la source qui fournit l'énergie calorifique nécessaire à une réaction endothermique : K n'est qu'une limite inférieure (1).

---

(1) Quelques personnes paraissent douter qu'il y ait identité entre le principe de Carnot et la forme analytique donnée par Clausius.

On se propose de montrer que, le principe de Carnot étant admis, il en résulte que $\int \frac{dQ}{T}$ est nécessairement négatif ou nul lorsqu'un corps décrit un cycle fermé, en désignant par T la température de la source qui lui fournit la quantité de chaleur dQ et quel que soit le nombre des sources.

Soit, en effet, une source à température T_1. En mettant en jeu des cycles de Carnot, on pourra restituer à chacune des sources la quantité de chaleur dQ qu'elle a cédée, et pour cela la quantité totale Q_1 de chaleur qu'il aura fallu emprunter à la source (T_1) sera donnée par la condition

$$Q_1 = T_1 \int \frac{dQ}{T}.$$

D'ailleurs, à la suite de ces opérations, le corps est revenu à son état primitif, chacune des sources à température T est revenue à son état primitif : Q_1 est donc l'équivalent du travail total W produit dans toutes les opérations.

Or, Q_1 ne peut être positif, puisque alors la série des opérations aurait transformé en travail une quantité de chaleur Q_1, sans qu'il y ait eu transport de chaleur d'une source sur une autre plus froide, ce qui est contraire au principe de Carnot. On a donc

$$Q_1 \leqq 0,$$

d'où

$$\int \frac{dQ}{T} \leqq 0.$$

C'est, en substance, le raisonnement même qui a servi à Clausius pour établir cette inégalité (*Pogg.*, 1854, Bd. XCIII, et *Journal de Liouville*, t. XX).

Si la transformation fermée est réversible, on a

$$\left(\int \frac{dQ}{T}\right)_1 = \left(\int \frac{-dQ}{T}\right)_2 = -\left(\int \frac{dQ}{T}\right)_2,$$

l'indice 1 se rapportant à la transformation réversible effectuée dans un sens et

MESURE DES BASSES TEMPÉRATURES;

PAR MM. L. CAILLETET ET E. COLARDEAU.

Si l'on pouvait disposer, comme corps thermométrique, d'un gaz réalisant cet état idéal que les physiciens nomment *état parfait,* les indications d'un thermomètre construit avec ce gaz seraient en parfaite concordance avec cette échelle de températures que les principes de la Thermodynamique ont permis de concevoir, et qui a reçu le nom d'*échelle des températures absolues*.

Parmi les gaz, l'hydrogène réalise, d'une manière presque rigoureuse, cet état parfait, du moins dans les conditions ordinaires de température et de pression, et il ne fait que s'en rapprocher davantage à mesure que la température s'élève.

Mais le thermomètre à hydrogène est toujours d'un maniement délicat. Les thermomètres à liquides, plus commodes en pratique, ne pourront donner des indications aussi valables que les siennes, qu'à la condition qu'on les aura gradués par comparaison directe avec lui.

Les divers physiciens qui se sont occupés de cette graduation l'ont surtout effectuée pour les températures élevées, et ils l'ont laissée presque entièrement de côté pour les basses températures. Les travaux réalisés depuis un certain nombre d'années sur la liquéfaction des gaz, en rendant possible la production de très grands froids, nous ont fait penser qu'il y aurait un intérêt véritable à combler cette lacune en apportant à la mesure des basses températures une méthode rationnelle et précise.

Mais une autre question se pose alors. L'hydrogène, en s'approchant de son point critique de liquéfaction, doit sans doute, comme tous les autres gaz, éprouver des modifications dans ses propriétés physiques : il doit perdre graduellement ses qualités de

---

l'indice 2 à la transformation effectuée en sens inverse. Or, les intégrales de signes contraires $\left(\int\frac{dQ}{T}\right)_1$ et $\left(\int\frac{dQ}{T}\right)_2$ ne peuvent être positives ni l'une ni l'autre : elles sont donc nulles $\left(\int\frac{dQ}{T}=0\right)$. (*Note de la R.*)

gaz parfait, qui constituent tout l'avantage de son emploi aux températures élevées.

Ses indications cessent alors de concorder avec l'échelle des températures absolues. Elles redeviennent arbitraires.

A quel moment la concordance cesse-t-elle d'être satisfaisante? Quelle est la limite inférieure jusqu'à laquelle on pourra compter sur le thermomètre à hydrogène? Des expériences basées sur le principe que nous allons indiquer nous semblent propres à fournir une solution de la question.

La dilatation d'un corps n'est pas le seul phénomène qui soit fonction de la température. On peut citer, dans cet ordre d'idées, les résistances électriques, la quantité de chaleur accumulée dans un corps, le moment magnétique d'un barreau aimanté, les indices de réfraction, le pouvoir rotatoire, les phénomènes thermo-électriques, etc.

Imaginons qu'une série d'appareils fondés sur ces propriétés se trouvent réunis, ainsi qu'un thermomètre à hydrogène, dans un même milieu. Notons, pour chacun d'eux, les indications I_1, I_2, I_3, ... qu'il donne, quand la température de l'enceinte prend les valeurs successives T_1, T_2, T_3, ... fournies par le thermomètre à hydrogène, dans les limites où ce gaz réalise, d'une façon suffisante, l'état parfait.

En traçant la courbe de ces résultats, nous obtenons la relation

$$I = f(T),$$

qui relie les indications de chacun d'eux à la température absolue, dans les limites de l'expérience.

Une fois cette relation établie, nous pourrons réciproquement nous en servir pour calculer la valeur de T, d'après l'indication correspondante I donnée par l'appareil. Mais il est clair que ce calcul n'aura de valeur qu'autant que T sera compris dans les limites entre lesquelles on aura effectué la graduation. Toute extrapolation un peu éloignée de ces limites sera dépourvue de certitude.

Admettons toutefois que cette extrapolation donne des résultats bien concordants pour tous les appareils mis en œuvre, ou du moins pour un grand nombre d'entre eux. Cette concordance même tendra à prouver que la courbe tracée pour chaque phénomène,

en fonction de la température absolue, continue à le représenter exactement lorsqu'on la prolonge au delà des limites de la graduation. Alors chaque extrapolation sera justifiée par son accord avec les autres, et cette justification sera d'autant meilleure que le nombre des appareils comparés sera plus grand et que leur construction sera basée sur des phénomènes plus dissemblables.

En abaissant peu à peu la température pour laquelle on réalisera cette comparaison, on pourra sans doute saisir le moment où l'hydrogène, assez rapproché de son point critique, cessera de donner une concordance suffisante. Ce sera le moment de renoncer à son emploi.

Il reste maintenant à soumettre la méthode au contrôle de l'expérience. Les appareils que nous avons choisis pour cet objet sont au nombre de cinq; ce sont :

Un thermomètre à hydrogène;
Une résistance électrique constituée par un fil de platine;
Deux pinces thermo-électriques;
Enfin un lingot de platine refroidi dans le milieu en expérience et servant à une mesure calorimétrique.

Thermomètre à hydrogène. — Cet appareil est un thermomètre à volume constant [1], employé depuis plusieurs années par l'un de nous, en particulier dans des recherches faites en collaboration avec M. Bouty sur la mesure des résistances électriques aux basses températures.

Résistance électrique. — Le fil de platine a un diamètre de $0^{mm},2$ et une longueur de 6^{m} environ. Il est enroulé en hélice sur un tube mince en ébonite, dans lequel pénètre librement le réservoir du thermomètre à hydrogène. Ses deux extrémités sont reliées à une boîte de résistances formant pont de Wheatstone : un galvanomètre apériodique Deprez-d'Arsonval permet de mesurer sans hésitation sa résistance à $\frac{1}{100}$ d'ohm près.

Pinces thermo-électriques. — Les avantages des pinces thermo-

(1) *Comptes rendus de l'Academie des Sciences*, t. CVI, p. 155; 1888.

électriques, si connus depuis les travaux de M. E. Becquerel, nous engageaient à les employer comme appareils de mesures. L'une de ces pinces est le couple platine pur-platine rhodié employé par M. Le Chatelier pour la mesure des hautes températures. Cette pince se rapproche, aux basses températures, de son point neutre, ce qui a l'inconvénient de diminuer sa sensibilité. C'est pour cette raison que nous avons employé simultanément une pince d'une autre nature, s'éloignant, au contraire, de ce point neutre, par refroidissement. Le couple fer-cuivre satisfait à ces conditions.

Un commutateur permet d'intercaler à volonté le galvanomètre dans le circuit de chacune de ces pinces, ou dans le pont de Wheatstone.

Pour établir la relation qui relie la température à la résistance du fil et à la force électromotrice des pinces, on a plongé ces appareils dans des milieux à diverses températures parfaitement déterminées, qui sont :

1° Le point d'ébullition de l'eau à la pression $0^m,760$;
2° Le point de fusion de la glace;
3° Le point d'ébullition du chlorure de méthyle à la pression ordinaire.

L'échantillon de ce chlorure de méthyle que nous avons employé a donné, pour cette ébullition, le nombre $-23°,4$, évalué à l'aide d'un excellent thermomètre à mercure, soigneusement contrôlé au Bureau international des Poids et Mesures. Nous avons trouvé que les courbes de la résistance électrique et de la force électromotrice des pinces sont représentées, en fonction de la température, par les équations de forme connue :

Résistance électrique.....	$R_t = R_0 + 0,04379\,t - 0,0000109\,t^2$
Pince Le Chatelier........	$E_t = 0,51048\,t + 0,001624\,t^2$ (1)
Pince fer-cuivre..	$E_t = 0,7935\,t - 0,001335\,t^2$.

Expérience calorimétrique. — Nous devons à l'obligeance de M. Violle, dans le laboratoire duquel nos expériences ont été faites,

(1) La seconde soudure des pinces est supposée maintenue dans la glace fondante.

un lingot de platine pur, du poids de 300^{gr}. Ce lingot a la forme d'un prisme rectangulaire; il ne plonge pas directement dans le bain, mais il est renfermé dans un étui de cuivre mince, ouvert à l'une de ses extrémités. On bouche cette ouverture, pendant l'expérience, au moyen d'un tampon de coton destiné à empêcher le réchauffement par le renouvellement de l'air intérieur. On peut extraire le lingot de cet étui au moyen d'un fil de platine fixé à l'une de ses extrémités.

Quand ce système a séjourné assez longtemps dans le gaz liquéfié pour en avoir pris la température, on le transporte rapidement au-dessus d'un calorimètre Berthelot. Le lingot enlevé de l'étui est plongé dans le calorimètre, dont on suit la température à l'aide d'un thermomètre qui donne le centième de degré.

Les avantages de l'étui de cuivre mince sont faciles à saisir. Il empêche le lingot d'emporter avec lui dans le calorimètre le gaz liquéfié, il protège le métal contre le rayonnement pendant le transport, enfin il met obstacle à la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique.

Le calcul de la température du lingot se fait facilement par l'application de la formule donnée par M. Violle pour résumer l'étude calorimétrique du platine entre 0° et 1700°.

Résultats des expériences. — Nos premières expériences, portant sur le protoxyde d'azote, ont été effectuées avant l'installation complète des pinces thermo-électriques. Elles ne comportent donc que l'emploi de trois de nos appareils. Les expériences suivantes, faites avec l'éthylène liquide, nous ont fourni les résultats de la comparaison des cinq appareils.

Nous résumons ces résultats dans le Tableau suivant :

	Température d'ébullition sous la pression atmosphérique.	
	Protoxyde d'azote.	Éthylène.
Thermomètre à hydrogène	— 88°,8	— 102°,4
Résistance électrique	— 88,7	— 102,6
Expérience calorimétrique	— 88,9	— 102,0
Pince platine-platine rhodié	»	— 102,1
Pince fer-cuivre	»	— 102,9

Les nombres ainsi obtenus présentent, comme on le voit, une concordance aussi satisfaisante qu'on peut l'espérer dans des expériences de ce genre. La conclusion de ces résultats doit donc être que l'hydrogène continue à être à un gaz parfait jusqu'à — 100°.

Il nous a paru intéressant d'examiner en même temps quelles indications donne, dans ces liquides à basse température, un thermomètre à alcool gradué par la méthode ordinaire. Les points fixes de ce thermomètre ont été obtenus dans la glace fondante et dans l'eau à + 30°. Cet intervalle a été divisé en parties égales, et la graduation a été prolongée. Dans ces conditions, l'appareil marque seulement — 89°,5 dans l'éthylène bouillant à la pression de l'atmosphère : c'est une différence d'environ 13° avec les nombres mentionnés ci-dessus.

En 1885, M. Wroblewski avait comparé les indications d'un thermomètre à hydrogène à celles d'une pince thermo-électrique maillechort-cuivre (¹), et il avait trouvé une concordance satisfaisante jusqu'à des températures voisines de — 190°, mais la comparaison n'avait porté que sur un seul appareil, ce qui est insuffisant pour éliminer complètement l'effet du hasard.

De plus, elle n'avait eu lieu, en réalité, que sur une étendue de 60°, car, dans la graduation de la pince, M. Wroblewski avait admis, *a priori*, que le thermomètre à hydrogène continue à donner des indications valables au voisinage de — 100° (éthylène liquide) et même de — 130°. Il était essentiel de mettre ce point hors de doute.

C'était le but de nos premières expériences.

Nous nous proposons de continuer ces recherches à l'aide de gaz liquéfiés bouillant à de plus basses températures.

En terminant, nous adressons nos remerciements à M. Violle, ainsi qu'à MM. Carpentier et Ducretet, pour l'obligeance qu'ils ont mise à nous faciliter l'exécution de ce Travail.

(¹) *Sitzungsberichte der Kais. Academie Wien* (mars 1885).

CONSTANTES OPTIQUES DU GYPSE DE MONTMARTRE;

Par M. H. DUFET.

La variété de gypse dite *fer de lance*, la plus abondante aux environs de Paris et la plus fréquemment utilisée, tout au moins par les physiciens français, dans les recherches d'optique cristallographique, n'a pas encore été, que je sache, l'objet d'une étude systématique et complète. Peut-être doit-on en chercher la raison dans la facilité particulière du clivage suivant g^1, qui donne à la matière une certaine *âpreté* dans d'autres directions que celle du clivage facile, et a pu décourager les constructeurs. J'ai pu, grâce à l'habileté de M. I. Werlein, étudier des lames et des prismes taillés dans un même fragment de gypse, se rapportant par conséquent à un échantillon bien déterminé.

I. — Détermination des indices principaux pour la raie D.

J'avais à ma disposition deux prismes, de 60° environ, le premier ayant la base parallèle au clivage facile, et le plan bissecteur très voisin de la section principale, le second ayant pour plan bissecteur le clivage facile.

Le premier prisme n'a été utilisé que pour fournir l'indice moyen, correspondant aux vibrations parallèles à l'arête, l'erreur provenant de la détermination imparfaite de l'angle du plan bissecteur du prisme et de la section principale pour une couleur déterminée, pouvant certainement affecter les décimales données par l'observation directe.

Le second prisme me donnait, sous la position de déviation minimum, les indices maximum et minimum. Je me suis assuré que l'angle du plan bissecteur avec le plan du clivage facile n'était que de 12′, ce qui ne peut amener qu'une erreur complètement négligeable. L'arête du prisme était presque absolument dans le clivage facile.

Pour la mesure des indices pour la raie D, les prismes dont les faces bien planes étaient simplement amenées au *douci* furent légèrement polis sur une lame de verre plane, de manière à présenter de très bonnes images, soit par réflexion, soit par transmis-

sion. Les indices ont été mesurés à l'aide d'un goniomètre de Brunner donnant directement les 10″ et par estime les 5″. L'observation de la température est ici un des points les plus importants, et malheureusement un des problèmes les plus difficiles à résoudre avec quelque exactitude. J'ai dû me réduire à placer sur la plate-forme du goniomètre, tout près du prisme, un tube rempli d'eau où plongeait un thermomètre sensible et bien étudié. Les mesures ont toutes été ramenées à la température de 19° C. à l'aide des variations par la température que j'ai déterminées, comme on le verra plus loin.

Les valeurs moyennes déduites des mesures sont, pour la température de 19°,

$$n_g = 1,56962,$$
$$n_m = 1,52260,$$
$$n_p = 1,52046.$$

Ces nombres conduisent, pour l'angle intérieur des axes, à la valeur 58° 1′30″ au lieu de 58° 5′ (observé).

L'écart des observations entre elles n'atteint que quelques unités du cinquième ordre décimal. On peut donc croire, surtout en présence de la concordance entre la valeur calculée et la valeur mesurée de l'angle des axes, que ces nombres sont au moins exacts à + 2 unités du cinquième ordre décimal.

II. — Mesure de la dispersion.

Les prismes ainsi préparés pour la raie D ne présentaient pas pour d'autres raies spectrales une transparence suffisante. J'ai recouvert les faces de lames de verre, appliquées à l'aide de térébenthine épaissie, et dont les déviations se compensaient. Ce procédé, insuffisant pour la détermination d'un indice isolé, suffit largement dans le cas actuel, où je relevais la distance, sous déviation minimum, entre la raie du sodium et d'autres raies. J'ai pris les raies du lithium et du thallium, et les trois raies C, F et γ de l'hydrogène.

J'ai répété les mesures un grand nombre de fois de manière à n'avoir pas (sauf peut-être pour la raie γ de l'hydrogène) entre la déviation minimum d'une raie et la déviation minimum de la raie D une erreur dépassant 10″. A la première inspection des chiffres obtenus, on voit qu'on ne saurait les représenter par une

formule à trois termes, telle que la formule de Cauchy. Il faut employer la formule de dispersion de Briot, contenant un terme proportionnel au carré de la longueur d'onde. Pour chaque indice principal, les trois coefficients B, C, D, de la formule

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} - D\lambda^2,$$

ont été déterminés à l'aide des mesures relatives au lithium, au thallium et à la raie F, l'indice pour la raie D (moyenne des raies D_1 et D_2) étant admis. Ce dernier indice servait ensuite à calculer A.

Les longueurs d'onde employées dans le calcul sont, d'après Angström,

	μ
Li..............	0,6705
C..............	0,6562
$[D_1 D_2]$..	0,5892
Th.............	0,5349
F..............	0,48606
γ..............	0,4340

J'obtiens ainsi, pour les trois indices principaux et pour les raies précitées :

	n_g.	Calculé.		
Li.........	1,52672	»		
C..........	1,52717	1,52718	A...............	1,525090
D..........	1,52962	»	log B.......	$\bar{3}$,310077
Th.........	1,53218	»	log C............	$\bar{4}$,290435
F..........	1,53524	»	log(— D).......	$\bar{3}$,946859
γ..........	1,53982	1,53987		

	n_m.	Calculé.		
Li.........	1,51977	»		
C..........	1,52021	1,52021	A...............	1,516212
D..........	1,52260	»	log B............	$\bar{3}$,434313
Th.........	1,52510	»	log C............	$\bar{4}$,029546
F..........	1,52805	»	log(— D).......	$\bar{3}$,826991
γ..........	1,53238	1,53240		

	n_p.	Calculé.		
Li.........	1,51770	»		
C..........	1,51812	1,51812	A...............	1,512844
D..........	1,52046	»	log B............	$\bar{3}$,470557
Th.........	1,52295	»	log C............	$\bar{5}$,982407
F..........	1,52592	»	log(— D).......	$\bar{3}$,687955
γ..........	1,53034	1,53032		

On sait que la courbe ayant les indices pour ordonnées et pour abscisses $\frac{1}{\lambda^2}$ est toujours voisine d'une droite. Dans le cas actuel elle présente, pour les trois indices, un point d'inflexion situé dans le spectre visible, et un point sensiblement le même. C'est un résultat qu'on obtient déjà avec les indices de l'eau ; je renverrai sur ce point à un Mémoire que j'ai publié il y a quelques années (¹). La valeur de λ pour laquelle se produit le point d'inflexion s'obtient immédiatement en égalant à o $\frac{d^2 n}{\left(d\frac{1}{\lambda^2}\right)^2}$; on a ainsi :

Point d'inflexion.

	μ	
Pour $\lambda = n_g$........	0,530	(entre la raie du thallium et la raie E)
$\lambda = n_m$........	0,502	(entre b_1 et F)
$\lambda = n_p$........	0,520	(très près de b_1)

III. — Angle des axes optiques et dispersion des axes d'élasticité.

Les valeurs précédemment trouvées pour les indices donnent pour l'angle intérieur des axes optiques les nombres suivants, relatifs à la température de 19° C. :

	2V.
	° ′
Li............	57.28,0
C.............	57.39,0
D.............	58. 1,5
Th............	57.56,0
F.............	57.20,5

Ces valeurs concordent parfaitement avec celles tirées de l'observation directe.

La plaque ayant servi aux mesures a été taillée dans le même fragment de gypse que les prismes ; elle a une épaisseur de $4^{mm},83$ et est très sensiblement normale à la bissectrice aiguë vers 20° C. Je l'ai toujours observée dans l'eau, ce qui annihile l'erreur qui pourrait provenir d'une faible excentricité de la plaque.

(¹) H. Dufet, *Recherches expérimentales sur la variation des indices de réfraction sous l'influence de la chaleur* (*Bull. de la Soc. minéral.*, t. VIII, p. 219, et *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. IV, p. 389.

Je trouve ainsi, en faisant les corrections convenables relatives à la température, pour la température de 19°C.,

	Déduit des mesures directes.	Calculé par les indices.	Différence.	Φ (¹).
Li.........	57°.26′.40″	57°.28′. 0″	—1′.20″	+ 6′.50″
C..........	57.36.50	57.39. 0	—2.10	+ 4.30
D..........	58. 5. 0	57. 1.30	+3.30	0.00
Th	57.58.30	57.56. 0	+2.30	+ 5.00
F..........	57.23. 0	57.20.30	+2.30	+19.30

On voit que l'angle des axes passe par un maximum pour une longueur d'onde voisine de D (exactement $\lambda = 0^{\mu},5754$) et que toutes les bissectrices sont d'un même côté de celle de la raie D; c'est un résultat obtenu déjà par M. von Lang.

IV. — Dispersion de double réfraction.

Les mesures par le prisme m'ont donné pour les différences des indices principaux des valeurs que j'ai cherché à appuyer d'expériences plus directes. Les méthodes interférentielles conduisent, en effet, dans ce cas, à des résultats facilement exacts et qui donnent un contrôle précieux.

Le prisme donnant les indices maximum et minimum m'a donné, pour la raie D, la valeur $n_g - n_p = 0,00916$, relative à la température de 19°C. Environ quinze mesures faites les unes sans lames de verre, les autres, ce qui est suffisant dans le cas actuel, avec lames de verre, m'ont conduit à des nombres compris entre 0,00917 et 0,00915.

Des lames de clivage, parfaitement nettes, me donnaient les franges de Fizeau et Foucault, les lames étant plongées dans l'huile, pour pouvoir en connaître la température; on pouvait dès lors évaluer la fraction qu'il fallait ajouter au retard exprimé par un nombre entier de longueurs d'onde, correspondant à la frange immédiatement inférieure à la raie D.

Quant au retard lui-même, on l'obtient sans difficulté. On

(¹) Angle de la bissectrice relative à une couleur avec celle relative à la raie D.

peut employer le procédé du compensateur avec un quartz parallèle à l'axe, taillé en prisme très aigu, et compter le nombre de franges qui existent entre la frange centrale sans lame de gypse et la frange centrale avec lame. Un autre procédé plus simple, et dont je recommande l'emploi, consiste à utiliser le microscope polarisant; une lame de spath donne les anneaux et la croix noire, en lumière blanche; on interpose la lame de gypse au-dessus du polariseur ou au-dessous de l'analyseur. Les anneaux disparaissent, mais on les retrouve en tournant la lame de spath. Il n'y a jamais d'hésitation sur la frange noire, malgré la différence des dispersions de double réfraction du spath et du gypse. Substituant alors à la lumière blanche la flamme de la soude, on compte facilement le nombre de franges passées depuis l'incidence normale. Ce procédé s'applique sans difficulté jusqu'à des retards de 40 à 50 franges.

Les épaisseurs mesurées au sphéromètre donnent constamment des nombres trop grands, à cause de la difficulté des contacts. Je me suis assuré qu'il vaut mieux, pour cette substance au moins, employer un Palmer donnant, à l'aide d'un vernier disposé le long de la vis, le millième de millimètre. Il serait assurément illusoire de demander, pour des mesures absolues, une telle approximation à cet instrument; mais, pour des mesures relatives, le contact est mieux assuré, et en général la vis de ces instruments, quand ils sont construits avec quelque soin, n'est pas sensiblement inférieure à celle des sphéromètres ordinaires.

J'ai été conduit aux résultats suivants :

Nos des plaques.	Épaisseurs.	Retards.	Température.	$n_g - n_p$ à 19°.
	mm	λ	°	
I.............	1,753	27,28	17,4	0,00915
II............	1,950	30,43	18,0	0,00918
III...........	2,965	46,17	19,4	0,00918
»...........	»	46,27	18,0	0,00918
»...........	»	46,23	18,5	0,00918
IV...........	5,360	83,36	18,7	0,00916
»...........	»	83,37	21,0	0,00919

Ces résultats donnent comme moyenne 0,00918 à 19° C.; pour avoir le résultat des mesures directes, il suffit de supposer que le pas de la vis du Palmer vaut 1^{mm},0022, ce qui est absolument dans

les limites acceptables. Ceci est, somme toute, une graduation de la vis de l'instrument en longueur d'onde de la raie D, cette dernière étant admise égale à $0^{\mu},5892$.

Ceci fait, j'ai déterminé les différences de retard entre la raie D et une autre raie. A la condition d'opérer sur une lame un peu épaisse, et j'avais une lame de $10^{mm},88$, les franges sont sensiblement équidistantes ; il est impossible de se tromper de plus d'un dixième de frange, et avec un peu de soin on arrive facilement au vingt-cinquième. Je crois que ce procédé, avec un prisme quelconque et des radiations bien déterminées, vaut mieux que le procédé adopté d'ordinaire, consistant à se servir d'un réseau et à déterminer la longueur d'onde des franges obscures dont le numéro d'ordre est alors exprimé en nombres entiers ; on opère en effet sur des longueurs d'onde bien connues, déterminées par différents expérimentateurs, précisément à l'aide de réseaux, mais mieux étudiés qu'on ne saurait le faire dans une expérience isolée, et sur des indices mesurés directement et non par interpolation.

Soient alors p le nombre de franges et de fractions de franges qui se trouvent entre une raie de longueur d'onde λ et la raie D, λ_D la longueur d'onde de la raie D, $(n - n')_\lambda$ et $(n - n')_D$ la différence des indices principaux pour ces deux longueurs d'onde, e l'épaisseur de la lame, on a immédiatement, à l'aide des formules connues,

$$(n - n')_\lambda - (n - n')_D \frac{\lambda}{\lambda_D} = \frac{p\lambda}{e}.$$

J'ai admis pour $(n_g - n_p)_D$ la valeur 0,00916, et je trouve alors pour $n_g - n_p$:

Raies.	Par les franges.	Par le prisme.
Li	0,00903	0,00902
C	0,00906	0,00904
D	0,00916 (admis)	0,00916
Th	0,00924	0,00923
F	0,00932	0,00932

Pour la différence des indices moyen et minimum, je me suis servi d'abord de la lame servant à l'observation de l'angle des axes optiques. En s'en servant pour l'obtention des franges de Fizeau et Foucault, la lame étant plongée dans l'huile, on obtient le re-

tard à une température connue et l'on en déduit le retard à 19°. L'épaisseur mesurée au Palmer est de 4mm,818; avec la valeur donnée pour le pas de la vis par les mesures sur $n_g - n_p$, on a 4mm,829, ce qui donne pour $n_m - n_p$ (à 19°) 0,002144; les mesures par le prisme donnent 0,00214 : il y a donc un accord complet entre ces différentes déterminations.

Pour la variation de double réfraction, j'ai utilisé un de mes prismes, dont une des faces est très sensiblement parallèle à la bissectrice aiguë; j'ai taillé sur l'arête réfringente une petite face d'à peu près 1mm de large, qui m'a permis d'observer les franges de Fizeau et Foucault avec mon microscope polarisant, le plan des axes optiques étant placé verticalement. On a des franges courbes qu'on amène à être tangentes au fil du réticule. C'est alors par les positions de la vis micrométrique déplaçant le collimateur du spectroscope à vision directe que l'on apprécie la distance à une raie métallique des deux franges qui la comprennent et, par conséquent, la fraction de frange à ajouter au nombre entier qui donne le retard. L'épaisseur de la lame a été mesurée à la machine à diviser et trouvée égale à 19mm,81. J'ai répété les mesures avec la lame de 4mm,829, mais ici les franges sont un peu larges et diffuses.

$n_m - n_p$.

Raies.	Par les franges. Lame de 19mm,81.	Lame de 4mm,829.	Par le prisme.
Li	0,00207	0,00206	0,00207
C	0,00209	0,00208	0,00209
D	0,00214 (admis)	»	0,00214
Th	0,00216	0,00215	0,00215
F	0,00214	0,00213	0,00213

On voit qu'ici la différence des indices principaux présente dans le vert un maximum, peu marqué à la vérité, mais qui suffit à amener le maximum très net que l'angle des axes optiques présente pour la raie D.

Ces résultats, comme on le verra plus loin, ne sont pas d'accord avec ceux annoncés par M. von Lang, et c'est en raison de cette divergence que j'ai multiplié sur ce point les mesures.

V. — Variations des indices sur la température.

J'ai repris complètement, sur ce point important, les mesures que j'avais publiées, il y a quelques années ([1]), en m'efforçant de les rendre plus précises,

J'ai déterminé d'abord la variation avec la température d'un des indices principaux par la méthode que j'ai employée pour le quartz et que j'ai décrite dans un Mémoire résumé dans ce Journal ([2]). La lame de gypse de $10^{mm},88$, placée au centre d'une étuve de Gay-Lussac, servait à donner les franges de Talbot, grâce à la compensation produite par un quartz normal à l'axe équivalent à une épaisseur un peu plus grande et placé en dehors de l'étuve. La température de l'étuve pouvait être maintenue constante grâce à un régulateur Benoît, et appréciée par un thermomètre bien étudié et dûment corrigé. L'effet produit par une élévation de température est une augmentation de retard : j'observais les franges produites par l'indice maximum; le sens de la variation du retard montre que l'effet de la diminution d'indice l'emporte sur l'effet de l'augmentation d'épaisseur du gypse. En appelant n_0 l'indice du gypse à 0°, $t' - t$ la variation de température, μ le coefficient de dilatation du gypse pour la température moyenne $\frac{t'+t}{2}$, e son épaisseur, p le nombre de franges qui passent, et enfin, en représentant l'indice de l'air chaud par rapport à l'air froid par la formule

$$1 - \alpha t - \beta t^2,$$
$$1 - 0,000001071\, t - 0,0000003925\, t^2$$

(l'indice de l'air à 0° étant pris égal à 1, puisqu'on prend les longueurs d'onde dans l'air), on a la formule

$$-\left(\frac{dn_g}{dt} + \alpha\right)\Big[t' - t + \mu t'(t' - t)\Big] - \beta(t'^2 - t^2) = (n_0 - 1)\mu(t' - t) + \frac{p\lambda}{e}.$$

([1]) *Variation des indices de réfraction du gypse avec la température* (*Journal de Physique*, 1re série, t. X, p. 513).

([2]) *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 251, et t. IV, p. 389.

J'ai pris pour μ la valeur donnée par M. Fizeau, et j'ai obtenu :

$t'-t$.	$\frac{t'+t}{2}$.	p.	$\frac{dn_g}{dt}$.
38°,24	25°,65	2,80	—0,00002652
39,76	24,89	2,90	—0,00002649
36,23	23,37	2,65	—0,00002654

Je prends comme valeur moyenne — 0,0000265.

La variation de $n_g - n_p$ a été obtenue par le déplacement des franges de Fizeau et Foucault, produites par la même lame de 10mm,88. Ici, pour une variation de température de 35°,80 C. et une température moyenne de 24°, il passe 7fr,5, le retard diminuant quand la température augmente. On a, avec la formule

$$\frac{d(n_g - n_p)}{dt} + (n_g - n_p)\mu = -\frac{p\lambda}{e(t'-t)},$$

pour $\frac{d(n_g - n_p)}{dt}$, la valeur

$$-0,000011748,$$

d'où

$$\frac{dn_p}{dt} = -0,0000148.$$

Enfin la variation du troisième indice s'obtient au moyen de la variation de l'angle des axes sous l'influence de la chaleur. La lame servant à l'observation des axes optiques est placée dans une cuve pleine d'eau dont la température s'abaisse lentement. Du déplacement dans l'eau de chacun des systèmes d'anneaux on déduit la variation des angles que fait chacun des axes intérieurs avec la normale à la plaque. La bissectrice aiguë coïncidait avec cette normale pour la température de 20°. Je trouve ainsi pour le demi-angle intérieur V des axes optiques la formule

$$-\frac{dV}{dt} = 0,002348 + 0,000048\,t,$$

les angles étant exprimés par des longueurs d'arcs, et pour la variation de l'angle de la bissectrice aiguë, la valeur sensiblement constante

$$\frac{d\varphi}{dt} = 1'32'',3$$

Les coefficients de $\frac{dV}{dt}$ doivent certainement être fonctions de l'épaisseur de la plaque et de la vitesse de refroidissement; mais, quand la cuve est voisine de la température ambiante, sa température ne saurait être différente de celle du gypse. On peut donc prendre pour $\frac{dV}{dt}$ la valeur donnée par la formule pour la température la plus basse des expériences; j'ai ainsi à 20°C.

$$\frac{dV}{dt} = -0,003308.$$

En exprimant $\frac{dV}{dt}$ en fonction des trois indices principaux, on obtient une équation entre leurs dérivées, d'où l'on tire la valeur de $\frac{dn_m}{dt}$. Il vient

$$\frac{dn_m}{dt} = -0,000431.$$

Les variations ainsi obtenues sont les variations des indices par rapport à l'air froid; les variations par rapport à l'air chaud, qui doivent servir, par exemple, dans le cas d'un prisme à la température ambiante, s'obtiennent en en retranchant la dérivée de l'indice de l'air par rapport à la température. J'ai ainsi, en définitive :

	Air froid.	Air chaud.
$\frac{dn_g}{dt}$	$-0,0000265$	$-0,0000248$
$\frac{dn_m}{dt}$	$-0,0000431$	$-0,0000414$
$\frac{dn_p}{dt}$	$-0,0000148$	$-0,0000131$

J'avais été conduit, dans mes anciennes mesures, aux valeurs $-0,000025$, $-0,000044$, $-0,000014$, aussi concordantes que possible, vu l'imperfection des procédés, avec les mesures actuelles.

VI. — Comparaison aux résultats antérieurs.

α. *Angle des axes.* — Un certain nombre de mesures ont été faites pour des radiations autres que la raie D et assez mal déterminées (rayons *rouges,* rayons *violets*), et à des températures

trop différentes de celles de mes mesures pour qu'il y ait lieu à comparaison. Je retiendrai d'abord les mesures de Neumann [1] qui donne, pour la raie D, les valeurs 61°24′ à 9°,38 C. et 57°37 à 20°,25 C. On en tire, en supposant l'angle une fonction linéaire de la température, $2V = 58°2'$ à 19°C., et d'après ma formule 57°51′. J'ai trouvé à la même température 58°5′.

M. von Lang [2] a mesuré l'angle des axes pour différentes raies spectrales. Il trouve pour la raie D 58°8′ à 18°, d'où l'on aurait 57°57′ à 19°. Ses mesures, relatives aux raies du spectre solaire, peuvent se comparer aux miennes pour les raies C, D et F; on a pour le demi-angle V des axes optiques et pour l'angle φ de la bissectrice avec celle de la raie D :

	V.		φ.	
	Von Lang à 18°.	Dufet à 19°.	Von Lang à 18°.	Dufet à 19°.
C..........	57°42′	57°37′	5′	5′ ″
D..........	58. 8	58. 5	0	0
F..........	57.28	57.23	18	19.30

L'angle des axes semble donc être très sensiblement le même dans des gypses de différentes provenances; j'ai d'ailleurs observé que des lames de Bex me donnaient très sensiblement le même résultat que la lame de gypse de Montmartre. Peut-être l'angle des axes est-il un peu plus grand chez ce dernier.

β. *Indices*. — Quant aux indices, je laisserai de côté un certain nombre de déterminations faites notamment par MM. Quincke, Matthiesen, F. Kohlrausch, par la méthode de la réflexion totale, et qui paraissent avoir eu pour but plutôt de vérifier la méthode à l'aide d'indices connus que de déterminer ces indices.

Ångström, dans des mesures très soignées, mais qui n'ont porté que sur la raie D, donne, pour les indices principaux d'un gypse de provenance indéterminée et à la température de 19°, les valeurs

$$n_g = 1,52975,$$
$$n_m = 1,52267,$$
$$n_p = 1,52056.$$

[1] *Pogg. Ann.*, t. XXXV, p. 815.

[2] *Académie des Sciences de Vienne*, p. 195; 1876 (analysé dans le *Journal de Physique*, 1re série, t. VII, p. 277).

L'angle des axes qu'on calcule d'après ces nombres est 57°31′. Ces nombres sont donc un peu plus forts que les miens; la différence est faible et atteint en moyenne 0,0001.

M. von Lang a publié des mesures très complètes sur le gypse, faites à l'aide d'un seul prisme, dont l'angle était de 32°53′, les unes, pour l'indice moyen, à l'aide de la déviation minimum, les autres, pour les deux autres indices, sous des indices quelconques, avec l'aide des formules donnant les indices principaux en fonction de l'indice extraordinaire.

Les premières mesures sont presque complètement d'accord avec les miennes. M. von Lang représente ses mesures par la formule de dispersion de Cauchy à trois constantes; je les ai calculées à l'aide de la formule de Briot, à quatre constantes; les résultats sont bien plus satisfaisants; on en jugera par le Tableau suivant, où j'ai ramené à 19° les mesures de M. von Lang faites à 16°,8 :

Raies.	Mesures.	Formule de Cauchy.	Obs. — Calc.	Formule de Briot.	Obs. — Calc.
B.......	1,519407	1,519457	—0,000050	1,519403	+0,000003
C..	1,520365	1,520365	0,000000	1,520384	—0,000019
D	1,522870	1,522772	+0,000098	1,522853	+0,000017
E.......	1,525806	1,525794	+0,000012	1,525782	+0,000024
F	1,528262	1,528352	—0,000090	1,528264	—0,000002
G.......	1,532831	1,532801	+0,000030	1,532853	—0,000022

Raies.	Von Lang ramené à 19°.	Dufet.	Différence.
Li............	1,51982	1,51977	0,00005
C............	1,52029	1,52021	0,00008
D............	1,52276	1,52260	0,00016
Th...........	1,52527	1,52510	0,00017
F............	1,52817	1,52805	0,00012
γ............	1,53243	1,53238	0,00005

Il semble bien, d'après ces mesures et celles d'Ångström, que les indices du gypse de Montmartre sont un peu plus faibles que ceux des autres gypses, mais en tout cas la différence est très petite.

L'accord entre les mesures de M. von Lang et les miennes n'existe plus à ce degré pour les autres indices; ses nombres ne donnent qu'imparfaitement l'angle des axes; l'écart entre les va-

leurs calculées et les valeurs expérimentales dépasse 3° et atteint 4° avec la correction de température, quand on ramène l'angle des axes observé à la température des déterminations d'indice.

En calculant, comme l'a fait M. von Lang, les indices par la formule de Cauchy à trois termes, on trouve un minimum pour $n_g - n_p$; mais c'est là un résultat dû surtout au mode de calcul, comme on peut le voir, à ce qu'il nous semble, par la comparaison des valeurs observées aux valeurs calculées.

Raies.	Observations.	Calcul.	Obs. — Calc.
B...........	0,009834	0,009807	+0,000017
C...........	0,009817	0,009793	+0,000024
D...........	0,009665	0,009766	−0,000101
E...........	0,009857	0,009756	+0,000101
F...........	0,009725	0,009771	−0,000046
G...........	0,009861	0,009856	+0,000005

M. Mouton (¹) a donné des résultats se rapprochant de ceux de M. von Lang. Avec une lame de gypse et un réseau connu, il produit les franges de Fizeau et Foucault; pointant les franges, il déduit des mesures les longueurs d'onde correspondantes. Supposant que rien n'est connu, mais que la différence d'indices peut se représenter par la formule de Cauchy réduite à deux termes, $A + \frac{B}{\lambda^2}$, il détermine par les pointés de trois franges le retard d'une des franges et les produits de A et B par l'épaisseur de la lame. Le retard connu, on déduit facilement des mesures le produit $e(n - n')$ relatif à chaque frange. En prenant les trois premières franges, il trouve pour k, qui doit être un nombre entier, la valeur 10,09, admet la valeur 10, et calcule dès lors le produit $e(n - n')$ qui donne un maximum vers E. Mais la méthode suppose essentiellement que $n - n'$ est une fonction linéaire de $\frac{1}{\lambda^2}$; s'il n'en est pas ainsi, la valeur du retard peut être considérablement erronée. Il est facile de s'assurer que le nombre trouvé est toujours trop fort quand la courbe de $n - n'$ en fonction de $\frac{1}{\lambda^2}$ est convexe vers l'axe des λ, trop faible dans le cas contraire, et

(¹) Voir *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII, p. 393.

qu'on ne peut suppléer par ce mode de calcul à la détermination directe d'un des éléments, soit e, soit $n - n'$, soit, ce qui est plus facile, le numéro d'ordre d'une des franges visées.

Les mesures de M. Mouton sont absolument d'accord avec les miennes, en admettant pour le retard de la première frange pointée 9λ au lieu de 10. Voici d'ailleurs le tableau des résultats :

Longueur d'onde de la frange.	Retard admis par M. Mouton.	$e(n'-n)$.	Autre valeur du retard.	$n-n'$ calculé.	$n-n'$ déduit de mes mesures.
μ 0,5908	10	5,908	9	0,00916 (admis)	»
0,5363	11	5,897	10	0,00924	924
0,5125	11,5	5,893	10,5	0,00927	927
0,4910	12	5,891	11	0,00931	931
0,4543	13	5,896	12	0,00939	941
0,4214	14	5,903	13	»	»

Je trouve donc, par cette interprétation, très légitime à ce qu'il me semble, des résultats de M. Mouton, que ces résultats, loin d'être en désaccord avec mes mesures, leur fournissent au contraire une vérification excellente.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SELS ANOMAUX ET DES ACIDES DE CONCENTRATION MOYENNE (1);

Par M. E. BOUTY.

En principe, la distinction des électrolytes en sels *normaux* et *anomaux* doit reposer *uniquement* sur l'observation du phénomène du transport des ions. Si, à mesure que la dilution augmente, la perte de sel aux deux pôles s'approche de devenir égale, et si elle devient égale à la limite, le sel est normal; dans le cas contraire, il est anomal.

J'ai établi dans la mesure du possible, eu égard aux renseignements très incomplets que nous possédons sur le transport des

(1) Cette Note et la suivante sont extraites d'un Mémoire plus étendu publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV, p. 36.

ions dans les liqueurs très diluées, que la loi des conductibilités moléculaires s'applique aux sels normaux, tandis qu'elle est plus ou moins inexacte pour les sels anomaux. D'où il suit, *a posteriori*, que, de la mesure des conductibilités, on peut conclure si l'électrolyse correspondante est normale ou anomale. C'est ainsi que, dans un Mémoire antérieur ([1]), j'ai pu dresser une double liste de sels paraissant normaux ou anomaux. Il se peut qu'une étude plus approfondie de la conductibilité ait pour effet de modifier ces listes et de restreindre le nombre des sels rigoureusement normaux; la loi, telle qu'elle a été énoncée, n'en subsiste pas moins, et j'ai démontré ([2]) que, pour des sels dont l'électrolyse est certainement normale, cette loi est absolument rigoureuse.

I. Voyons ce qui se passe pour les sels neutres anomaux. Mes études ont porté sur les principaux sels de soude. Elles établissent que le rapport K_0 de la résistance moléculaire de ces sels à celle du chlorure de potassium varie, avec la concentration m, comme pour les sels normaux, proportionnellement à un facteur $1 + Am^{\frac{1}{3}}$; mais la limite vers laquelle tend K_0 pour $m = 0$ est supérieure à l'unité. Ainsi, pour l'azotate de soude, le type des sels anomaux, on a

$$K_0 = 1,1\left(1 + 0,3721 m^{\frac{1}{3}}\right).$$

Azotate de soude.

m.	K_0 observé.	K_0 calculé.	Différence.
1	1,509	1,509	0,000
0,5	1,388	1,425	+0,037
0,2	1,374	1,339	−0,038
0,1	1,275	1,290	+0,015
0,02	1,264	1,211	+0,047
0,01	1,190	1,188	−0,002
0,002	1,161	1,152	−0,011

Les autres sels de soude se comportent de même, et la limite de K_0 pour $m = 0$ paraît toujours égale à 1,1. Pour le chlorure

([1]) *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 331, 332 et 337.

([2]) *Ibid.*, 2e série, t. VI, p. 12-16.

de sodium, on a

$$K_0 = 1,1\left(1 + 0,2307\, m^{\frac{1}{3}}\right).$$

Le carbonate de soude (¹) donne

$$K_0 = 1,1\left(1 + 1,139\, m^{\frac{1}{3}}\right).$$

Enfin, pour le sulfate de soude (¹),

$$K_0 = 1,1\left(1 + 0,9254\, m^{\frac{1}{3}}\right).$$

Les quatre sels considérés, diversement anomaux dans leurs dissolutions moyennement concentrées, possèdent, à la limite, le même degré d'anomalie.

II. Nous savons que les acides hydratés en dissolution doivent être considérés comme des sels anomaux. J'ai fait une étude spéciale des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique en dissolution étendue. A cet effet, j'ai pris comme point de départ un acide sulfurique pur du commerce que M. Joly a bien voulu doser et qui m'a ensuite servi de terme de comparaison pour doser les autres liqueurs. Les résistances ont été rapportées à celles du chlorure de potassium dont on connaît la valeur absolue.

a. Acide sulfurique. — La résistance spécifique à 0° d'une dissolution contenant 40^{gr} d'acide sulfurique anhydre par litre est 2,237 fois plus faible que celle de la liqueur normale de chlorure de potassium. Elle a donc pour valeur $\frac{15^{ohms},415}{2,237} = 6^{ohms},623$. Elle varie, avec la température, proportionnellement au facteur

$$\frac{1}{1 + 0,01981\, t - 0,00075\, t^2}.$$

J'ai comparé les résistances spécifiques des dissolutions étendues d'acide sulfurique à celle de la liqueur normale du même acide, prise pour unité. Le Tableau suivant donne, en fonction de cette unité, les valeurs de la résistance moléculaire ρ_0 à 0°.

(¹) Ces deux sels, pour lesquels K_0 varie rapidement avec la dilution, avaient été classés, dans mon premier Mémoire, parmi les sels hydratés normaux (*Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. III, p. 332).

Acide sulfurique.

m.	ρ_0 observé.	ρ_0 calculé.	Différence.
0,1	0,8412	0,8441	+0,0029
0,05	0,7723	0,7683	−0,0041
0,02	0,6995	0,6915	−0,0080
0,01	0,6411	0,6472	+0,0061
0,005	0,6101	0,6120	+0,0019
0,002	0,5804	0,5764	−0,0040
0,001	0,5517	0,5558	+0,0041

Les valeurs calculées de ρ_0 ont été obtenues par la formule

$$\rho_0 = 0,4766\left(1 + 1,661 m^{\frac{1}{3}}\right);$$

on a donc pour la résistance spécifique r_0 la formule

$$r_0 = 6^{\text{ohms}},623.0,4766\,\frac{1}{m}\left(1 + 1,661 m^{\frac{1}{3}}\right) = 3^{\text{ohms}},156\,\frac{1}{m}\left(1 + 1,661 m^{\frac{1}{3}}\right).$$

En ce qui concerne la variation de la résistance avec la température, on a en général

$$r_t = \frac{r_0}{1 + \alpha t + \beta t^2}.$$

A mesure que la dilution augmente, α augmente et tend vers la limite 0,02108, qu'on peut considérer comme atteinte à partir de $m = 0,01$; β tend vers zéro.

b. Acides azotique et chlorhydrique. — Les dissolutions étendues des acides azotique et chlorhydrique, faites à équivalents égaux, possèdent à 0° des résistances spécifiques sensiblement identiques; contrairement à ce qui a lieu pour l'acide sulfurique, ces résistances varient assez lentement avec la dilution; on a pour l'acide azotique

$$r_t = 3,289\,\frac{1}{m}\,\frac{1 + 0,3483 m^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,02242 t},$$

et pour l'acide chlorhydrique

$$r_t = 3,332\,\frac{1}{m}\,\frac{1 + 0,3483 m^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,02335 t}.$$

Ces formules, correctes pour $m < 0,1$, sont encore applicables, avec une approximation passable, jusqu'au voisinage de $m = 1$.

Si l'on compare entre eux les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique au plus grand état de dilution possible, on voit que les rapports de leurs résistances moléculaires sont voisins de l'unité. Ils varient avec la température, quoique dans des limites assez étroites. En prenant pour unité les résistances limites de l'acide sulfurique aux différentes températures, les résistances correspondantes des deux autres sont :

	0°.	16°.	32°.
Acide sulfurique	1,000	1,000	1,000
Acide azotique......	1,042	1,026	1,017
Acide chlorhydrique.	1,053	1,025	1,009

L'acide azotique, plus conducteur que l'acide chlorhydrique à 0°, est moins conducteur que lui à 32°.

Si l'on essayait de comparer ces acides aux sels neutres, les résultats dépendraient essentiellement de la température. Ainsi la résistance limite de l'acide sulfurique à 0° est 3,906 fois moindre que celle d'un sel normal ; à 16° elle n'est que 3,406 fois et à 32° que 3,165 fois moindre.

Il demeure donc bien établi, comme je l'avais annoncé précédemment (¹), que les acides étendus se comportent, au point de vue de leur conductibilité, d'une manière qui varie d'un acide à un autre, même dans le cas des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, et que ces conductibilités ne sont pas comparables à celles des sels neutres.

En résumé, les résistances spécifiques des sels neutres anomaux et des acides en dissolution de concentration moyenne sont représentées par des formules telles que

$$r_t = B\,\frac{1 + A' m^{\frac{1}{3}}}{1 + \alpha t + \beta t^2}.$$

La limite B diffère de la valeur $12^{\text{ohms}},332$, caractéristique des sels neutres normaux, et la limite de α peut aussi s'écarter beau-

(¹) *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. III, p. 344 et suiv.

coup de 0,0333. C'est, en particulier, ce qui a toujours lieu pour les acides.

Il ne peut y avoir de loi générale à chercher relativement aux coefficients de la formule précédente, si ce n'est par la comparaison de ces coefficients aux coefficients d'anomalie, c'est-à-dire aux nombres caractéristiques du transport des ions.

CAS GÉNÉRAL DE LA CONDUCTIBILITÉ DES MÉLANGES;

PAR M. E. BOUTY.

J'ai démontré (¹) que, si l'on mêle p litres d'une dissolution d'un sel neutre normal de concentration m et de conductibilité a et q litres d'un autre sel normal de même concentration et de conductibilité b, la conductibilité x du mélange sera

$$x = \frac{pa + qb}{p + q}. \qquad (1)$$

1° *Sels normaux.* — Si l'on admet cet énoncé dans toute sa généralité, il est facile de calculer la conductibilité d'un mélange de deux dissolutions *quelconques* de sels neutres sans action chimique, pourvu que l'on connaisse la loi de la variation de la conductibilité de chacune d'elles avec la dilution. On supposera, pour ce calcul, que les dissolutions primitives ont d'abord été concentrées ou diluées jusqu'à contenir le nombre m de molécules que contiendra le mélange, puis mêlées dans la proportion convenable pour reproduire celui-ci.

Soient, par exemple, une dissolution de chlorure de potassium à $0^{éq},1$ et une dissolution d'azotate de potasse à $0^{éq},2$ que l'on mêle à volumes égaux, ce qui donnera une dissolution contenant en tout $0^{éq},15$ de sel par litre. Prenant pour unité la conductibilité de la dissolution de chlorure, on trouve que la conductibilité de la dissolution d'azotate est 1,698; mais la conductibilité du mé-

(¹) *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. VI, p. 17-18.

lange n'est pas égale à la moyenne

$$\mu = \frac{1 + 1,698}{2} = 1,349,$$

que l'on calculerait par l'application directe de la formule (1). Il faut supposer qu'on a dilué l'azotate de potasse jusqu'à ne contenir que $0^{\text{éq}},15$ par litre, et concentré le chlorure de potassium aussi jusqu'à $0^{\text{éq}},15$. On calcule les conductibilités a et b correspondantes et l'on trouve

$$a = 1,474, \qquad b = 1,306.$$

Mais, pour que le mélange contienne le chlorure de potassium et l'azotate de potasse dans le rapport $\frac{0,1}{0,2}$ des concentrations initiales, nous devons mêler 1^{lit} de la nouvelle dissolution de chlorure de potassium et 2^{lit} de la nouvelle dissolution d'azotate de potasse

$$p = 1, \qquad q = 2.$$

On aura donc, en définitive, par l'application rationnelle de la formule (1),

$$x = \frac{pa + qb}{p + q} = \frac{1,474 + 2.1,306}{3} = 1,362.$$

L'excès relatif

$$(2) \qquad \varepsilon = \frac{x - \mu}{x}$$

de la conductibilité ainsi calculée sur la moyenne brute μ est environ $\frac{1}{104}$. L'expérience directe a donné $\varepsilon = \frac{1}{102}$.

Si l'on mêle des dissolutions de concentration différente d'un seul et même sel, ε est toujours positif. L'accroissement de conductibilité du sel qui se dilue l'emporte sur la diminution relative au sel qui se concentre; ε ne peut être nul que pour le mélange de dissolutions de même concentration.

Mais avec des sels différents les choses se passent d'une manière plus compliquée. Soit, par exemple, une liqueur contenant $0^{\text{éq}},1$ de chlorure de potassium, à laquelle on ajoute un volume égal d'une dissolution de nitrate de potasse à $m^{\text{éq}}$. Les valeurs calculées de l'excès relatif ε sont les suivantes :

m.	ε (calculé).
0,2	+0,0096
0,1	0,0000
0,075	−0,0109
0,05	−0,0005
0,01	+0,0129
0,00	+0,1381

L'excès ε, toujours nul pour des concentrations m égales, et positif pour des concentrations très différentes, peut devenir négatif dans un certain intervalle; la diminution de conductibilité du nitrate de potasse, plus sensible à la dilution, l'emporte sur l'accroissement de conductibilité du chlorure de potassium moins sensible, entre $m = 0,1$ et $m = 0,05$; ε s'annule pour deux valeurs différentes de m.

Il est clair que, pour tous les calculs pratiques de conductibilité, relatifs à des mélanges de sels neutres sans action chimique, il sera permis de négliger ε, tant que les concentrations des liqueurs mêlées ne seront pas très différentes. On substituera alors à x sans inconvénients la valeur moyenne μ, qui s'obtient d'une manière immédiate.

Nous allons voir toutefois que, malgré la petitesse de ε, l'observation précise de ses valeurs peut présenter un intérêt théorique sérieux.

2° *Sels anomaux et acides.* — Au lieu de considérer le mélange de deux sels neutres normaux, étudions des mélanges dont un élément est un sel neutre anomal ou un acide. Nous savons qu'à la limite ces corps se comportent autrement que des sels neutres normaux; leur conductibilité moléculaire est ou plus petite ou beaucoup plus grande, comme si la *molécule électrolytique* qu'ils fournissent différait de la *molécule chimique* que nous avons admise. Il serait particulièrement intéressant d'avoir de nouveaux renseignements à cet égard, en dehors de ceux que peuvent fournir la mesure de la conductibilité limite et l'étude de l'anomalie de l'électrolyse. La considération des mélanges va précisément nous les procurer.

J'ai étudié la conductibilité de mélanges à volumes égaux d'azotate de potasse à $1^{éq}$ par litre et d'acide azotique à $m^{éq}$, la tempé-

rature étant de 14° environ. La deuxième colonne du Tableau ci-dessous donne l'excès relatif de la conductibilité observée sur la moyenne des conductibilités des liqueurs mêlées :

m.	ε (observé).	ε' (calculé).
1,000	+0,0250	+0,0120
0,750	+0,0058	−0,0026
0,500	−0,0034	−0,0085
0,333	−0,0044	−0,0038
0,2343	+0,0005	+0,0077
0,2222	+0,0062	+0,0204
0,1111	+0,0312	+0,0308

L'analogie de ce Tableau avec le précédent est évidente. Mais *ce n'est pas pour des équivalents égaux d'acide et de sel que la conductibilité du mélange se trouve égale à la moyenne des conductibilités des liqueurs mêlées.* Pour $m = 1$, ε a une valeur positive relativement considérable, comme si à $1^{éq}$ d'azotate de potasse on avait ajouté plusieurs équivalents d'un sel neutre.

A 14°, le rapport de la conductibilité limite de l'acide azotique à celle d'un sel neutre normal est 3,359. A ce point de vue, 1^{mol} chimique d'acide azotique dissous équivaut à 3,359 molécules chimiques d'un sel neutre. Admettons, au moins à titre provisoire, que pour toutes les dilutions cette équivalence se maintienne, et calculons les excès ε' qui conviendraient aux mélanges à volumes égaux d'azotate de potasse à $1^{éq}$ par litre et d'un sel neutre idéal S, substitué à l'acide azotique et tel que $3^{mol},359$ de ce sel conduisent, à tout état de dilution, comme 1^{mol} d'acide azotique.

S'il s'agit, par exemple, du mélange à équivalents égaux, on doit mêler 1^{mol} d'azotate et $3^{mol},359$ du sel S : la concentration du mélange sera $\frac{1 + 3,359}{2} = 2,179$; c'est-à-dire que, pour calculer correctement la conductibilité x du mélange, par l'application de la formule (1), il faut chercher :

1° La conductibilité a d'une dissolution d'azotate de potasse à $2^{éq},179$;

2° La conductibilité b du sel S à $2^{éq},179$, c'est-à-dire la conductibilité de la dissolution d'acide azotique à $\frac{2,179}{3,359}$ équivalents;

cela fait, on doit poser

$$p = 1, \qquad q = 3,359;$$

d'où

$$x = \frac{a + 3,359b}{4,359}.$$

Les valeurs de ε' ainsi déterminées ont été inscrites dans la troisième colonne du Tableau. On voit que la marche générale des variations de ε et de ε' dans l'intervalle critique de $m = 1$ à $m = 0,1111$ est à peu près la même. Pour des liqueurs plus étendues, on observerait une identité parfaite.

N'est-on pas en droit de conclure de là que le nombre des molécules électrolytiques dans la dissolution de $1^{éq}$ d'acide azotique à 14° est supérieur à 1, et de le fixer approximativement à $3^{mol},36$? Cette conclusion expliquerait à la fois : 1° la valeur limite observée pour la conductibilité; 2° la loi de la conductibilité des mélanges d'acide azotique et d'azotate de potasse; et 3° enfin l'anomalie de l'électrolyse.

Si le point de vue auquel nous nous plaçons est exact, on doit s'attendre à ce que les sels neutres anomaux, qui par leur conductibilité représentent, à la limite, moins de 1^{mol} de sel neutre, se comportent, dans les mélanges, à l'inverse des acides. C'est ce que j'ai vérifié, notamment sur les mélanges de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. Les dissolutions des sels anomaux à $1^{éq}$ doivent donc être considérées comme renfermant moins de 1^{mol} électrolytique.

NOTE SUR UN POINT DE THERMODYNAMIQUE;

PAR M. M. BRILLOUIN.

A la suite de la publication du numéro d'avril du *Journal de Physique*, j'ai reçu de M. Haga (¹) un Mémoire détaillé dont une analyse parue dans ce Journal (²) m'avait échappé. Il montre que

(¹) H. HAGA, *Détermination des variations thermométriques produites par la tension et le relâchement des fils métalliques, et de l'équivalent mécanique de la chaleur* (*Archives néerlandaises*, t. XVII).

(²) *Voir* 2ᵉ série, t. I, p. 425.

l'équation de Thomson, qui avait donné des valeurs si mauvaises de l'équivalent mécanique de la chaleur dans les premières expériences d'Edlund (680 environ), peut en donner de très bonnes lorsqu'on mesure bien la température du fil tendu. Les expériences ont porté sur des fils d'acier et de maillechort, c'est-à-dire de métaux raides qui ne subissent pas de déformation permanente sous les charges employées.

Quant au point principal sur lequel j'ai voulu attirer l'attention dans l'article en question, il est bien entendu que toute difficulté relative à l'expression de la quantité de chaleur élémentaire disparaît dès qu'on admet l'existence d'un rapport fini quelconque entre la quantité de chaleur et le travail pour un cycle. Ce point est mis en évidence avec toute l'insistance nécessaire dans la récente *Introduction à l'étude de la Thermodynamique* de M. Blondlot.

P.-C.-F. FROWEIN. — Die Dissociation krystallwasserhaltiger Salze (Dissociation des sels hydratés); *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. I, p. 5; 1887.

La dissociation des sels hydratés a été découverte par M. H. Debray; la Thermodynamique montre qu'il existe une relation entre la chaleur de formation du sel hydraté et sa tension de dissociation. MM. Hortsmann et Pfaundler ont essayé de vérifier cette relation en faisant usage de données empruntées à M. Debray. Mais la concordance obtenue était si peu satisfaisante que, dit M. Frowein, le résultat semblait justifier les objections faites par M. Naumann à la légitimité de l'application de la Thermodynamique aux phénomènes chimiques.

C'est cette comparaison que M. Frowein s'est proposé de reprendre.

Son Mémoire débute par une étude thermodynamique ayant pour objet l'établissement de l'équation à vérifier. Si l'on désigne par L la quantité de chaleur dégagée par la combinaison d'une molécule d'eau avec le sel anhydre, par T la température absolue, par f la tension de dissociation du sel à la température T, par F la tension de la vapeur d'eau pure à la même température, on a,

d'après M. Frowein,

$$L = 2T^2 \frac{\partial}{\partial T} \text{lognép} \frac{f}{F}.$$

Si l'on prend deux températures voisines T_1, T_2, on aura, en désignant par L la chaleur d'hydratation à l'une quelconque de ces températures,

$$L = \frac{2T_1T_2}{T_1 - T_2} \text{lognép} \frac{f_1}{f_2} \frac{F_2}{F_1},$$

relation qui permettait de calculer L au moyen des valeurs de $\frac{F}{f}$ observées à deux températures voisines.

M. Frowein a pu aussi déterminer la chaleur de formation d'un certain nombre d'hydrates et comparer les résultats obtenus aux quantités de chaleur déterminées directement par le calorimètre. La comparaison des résultats obtenus est consignée dans le Tableau suivant. M. Frowein y a fait figurer, à côté des valeurs de L déduites de ses propres déterminations de $\frac{f}{F}$, les valeurs de L déduites des déterminations de $\frac{f}{F}$ données par d'autres physiciens.

Formules du sel.	Valeur de L déterminée par le calorimètre.	Valeur de L déduite des tensions de vapeur d'après M. Frowein.	Valeur de L déduite des tensions de vapeur d'après ses prédécesseurs.
$CuSO^4 + 5H^2O$...	3410	3340	2340
$BaCl^2 + 2H^2O$...	3830	3815	7250
$SrCl^2 + 2H^2O$...	2336	3190	5542
$MgSO^4 + 7H^2O$...	3700	3990	106
$ZnSO^4 + 7H^2O$...	3417	3440	— 21
$ZnSO^4 + 6H^2O$...	2178	2280	»

« Nous pouvons, dit M. Frowein, voir dans les observations que nous venons d'exposer une très frappante vérification, pour le cas particulier qui nous occupe, de la relation thermodynamique citée ci-dessus. »

Il faut reconnaître toutefois que, au moins dans le cas du chlorure de strontium, la concordance n'est point aussi parfaite qu'on pourrait le désirer. M. Frowein le reconnaît d'ailleurs, puisqu'il dit : « Il se présente là un écart qui nécessiterait une explication. »

Cet écart conduit à se demander si la relation thermodynamique que l'on se propose de vérifier est bien exacte, et par conséquent à reprendre le problème dans son fondement même. C'est ce que nous demanderons la permission de faire.

Soit ϖ_A le poids moléculaire du sel anhydre qui se combine avec n molécules d'eau pour former un hydrate. Soit ϖ_B le poids moléculaire de l'eau. Supposons qu'à la température T un poids d'eau dm_B entre en combinaison sous la tension F de la vapeur saturée de l'eau pure à cette température. Soient $\Phi_A(F,T)$, $\Phi_B(F,T)$, $\Phi_C(F,T)$ les potentiels thermodynamiques sous la pression constante F, à la température T, d'une unité de poids de sel anhydre, d'eau pure et de sel hydraté. La combinaison en question est accompagnée d'une variation de potentiel thermodynamique

$$d\Phi = \frac{1}{n}[(\varpi_A + n\varpi_B)\Phi_C(F,T) - \varpi_A\Phi_A(F,T) - n\varpi_B\Phi_B(F,T)]\frac{dm_B}{\varpi_B}.$$

La quantité de chaleur dégagée a pour valeur, d'après une formule générale,

$$L\frac{dm_B}{\varpi_B} = -A\,d\left(\Phi - T\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right),$$

A étant l'équivalent calorifique du travail.

On a donc

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} nL = &-A[(\varpi_A + n\varpi_B)\Phi_C(F,T) \\ &\quad -\varpi_A\Phi_A(F,T) - n\varpi_B\Phi_B(F,T)] \\ &+AT\left[(\varpi_A + n\varpi_B)\frac{\partial\Phi_C(F,T)}{\partial T}\right. \\ &\quad\left. -\varpi_A\frac{\partial\Phi_A(F,T)}{\partial T} - n\varpi_B\frac{\partial\Phi_B(F,T)}{\partial T}\right]. \end{aligned}\right.$$

Soit $\Psi_B(p,T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de poids d'eau pure sous la pression p à la température T. La tension F de la vapeur d'eau pure saturée aura une valeur déterminée par

$$(2)\qquad \Phi_B(F,T) = \Psi_B(F,T).$$

La tension de dissociation f du sel à la température T aura une valeur déterminée par

$$(3)\qquad (\varpi_A + n\varpi_B)\Phi_C(f,T) = \varpi_A\Phi_A(f,T) + n\varpi_B\Psi_B(f,T).$$

En vertu des égalités (2) et (3), l'égalité (1) peut s'écrire

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} nL = {} & An\varpi_B \Big\{ \Psi_B(F, T) - \Psi_B(f, T) \\ & \qquad - T \frac{\partial}{\partial T}[\Psi_B(F, T) - \Psi_B(f, T)] \Big\} \\ & - A(\varpi_A + n\varpi_B) \Big\{ \Phi_C(F, T) - \Phi_C(f, T) \\ & \qquad - T \frac{\partial}{\partial T}[\Phi_C(F, T) - \Phi_C(f, T)] \Big\} \\ & + A\varpi_A \Big\{ \Phi_A(F, T) - \Phi_A(f, T) \\ & \qquad - T \frac{\partial}{\partial T}[\Phi_A(F, T) - \Phi_A(f, T)] \Big\}. \end{aligned}\right.$$

Soient $u_A(p, T)$, $u_C(p, T)$, $V(p, T)$ les volumes spécifiques sous la pression p et à la température T du sel anhydre, du sel hydraté et de la vapeur d'eau. L'équation précédente (4) peut s'écrire

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} nL = {} & A\int_f^F [n\varpi_B V(p, T) \\ & \qquad - (\varpi_A + n\varpi_B) u_C(p, T) + \varpi_A u_A(p, T)]\, dp \\ & - AT \int_f^F \frac{\partial}{\partial T}[n\varpi_B V(p, T) \\ & \qquad - (\varpi_A + n\varpi_B) u_C(p, T) + \varpi_A u_A(p, T)]\, dp. \end{aligned}\right.$$

Telle est l'équation complète qui lie la chaleur d'hydratation du sel à la tension de la vapeur d'eau pure et à la tension de dissociation du sel.

f et F sont deux fonctions de la température, en sorte que l'on a

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dT}\int_f^F [n\varpi_B V(p, T) - (\varpi_A + n\varpi_B) u_C(p, T) + \varpi_A u_A(p, T)]\, dp \\ & = \int_f^F \frac{\partial}{\partial T}[n\varpi_B V(p, T) - (\varpi_A + n\varpi_B) u_C(p, T) + \varpi_A u_A(p, T)]\, dp \\ & \quad + [n\varpi_B V(F, T) - (\varpi_A + n\varpi_B) u_C(F, T) + \varpi_A u_A(F, T)] \frac{dF}{dT} \\ & \quad - [n\varpi_B V(f, T) - (\varpi_A + n\varpi_B) u_C(f, T) + \varpi_A u_A(f, T)] \frac{df}{dT}. \end{aligned}$$

Moyennant cette égalité, l'égalité (4) peut encore s'écrire

$$(5')\quad \left\{\begin{aligned} nL = A\int_f^F & [n\varpi_B V(p,T) + \varpi_A u_A(p,T) \\ & \quad - (\varpi_A + n\varpi_B) u_C(p,T)]\, dp \\ - AT\frac{d}{dT}\int_f^F & [n\varpi_B V(p,T) + \varpi_A u_A(p,T) \\ & \quad - (\varpi_A + n\varpi_B) u_C(p,T)]\, dp \\ + AT[n\varpi_B V(F,T) & + \varpi_A u_A(F,T) \\ & \quad - (\varpi_A + n\varpi_B) u_C(F,T)] \frac{dF}{dT} \\ - AT[n\varpi_B V(f,T) & + \varpi_A u_A(f,T) \\ & \quad - (\varpi_A + n\varpi_B) u_C(f,T)] \frac{df}{dT}. \end{aligned}\right.$$

Ces formules (4) et (5) subissent une première simplification si l'on néglige les volumes spécifiques du sel anhydre et du sel hydraté devant le volume spécifique de la vapeur d'eau. Elles donnent

$$(6)\qquad L = A\varpi_B\int_f^F V(p,T)\,dp - A\varpi_B T\int_f^F \frac{\partial V(p,T)}{\partial T}\,dp,$$

$$(7)\qquad \left\{\begin{aligned} L = A\varpi_B\int_f^F V(p,T)\,dp - A\varpi_B T\frac{d}{dT}\int_f^F V(p,T)\,dp \\ + AT\varpi_B V(F,T)\frac{dF}{dT} - AT\varpi_B V(f,T)\frac{df}{dT}. \end{aligned}\right.$$

Si de plus on applique à la vapeur d'eau les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on a

$$p\,V(p,T) = \frac{RT}{\varpi_B},$$

et par conséquent la formule (7) devient, tout calcul fait,

$$(8)\qquad L = ART\log\frac{F}{f},$$

et non point, comme le pense M. Frowein,

$$(9)\qquad L = -ART^2\frac{d}{dT}\log\frac{F}{f}.$$

On voit donc que les écarts entre les nombres déduits de la formule de M. Frowein et les nombres déterminés directement

peuvent provenir de l'écart qui existe entre la formule (9) et la formule (8).

L'erreur de M. Frowein provient de ce qu'il a admis comme évidente une proposition inexacte, savoir : que la chaleur de formation de l'hydrate est la différence entre la chaleur nécessaire pour le dissocier et la chaleur nécessaire pour vaporiser l'eau pure.

P. DUHEM.

GOUY et G. CHAPERON. — Sur la concentration des dissolutions par la pesanteur. Sur l'équilibre osmotique (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XII, p. 384).

Le premier Mémoire a pour objet l'étude de cette question : une dissolution homogène, abandonnée à elle-même à température constante, reste-t-elle homogène sous l'action de la pesanteur? L'application des principes de la Thermodynamique montre qu'il n'en est pas ainsi et que la dissolution n'admet qu'un état d'équilibre définitif, dans lequel le poids spécifique va en croissant de la surface au fond, abstraction faite de la compressibilité. Bien que cet effet paraisse, dans la plupart des cas, trop petit pour être accessible à l'expérience, les formules ainsi établies ne sont pas moins indispensables dans les calculs théoriques, où l'hypothèse de l'homogénéité permanente peut conduire à des relations incompatibles; c'est une difficulté de ce genre rencontrée dans l'étude de l'équilibre osmotique qui a appelé notre attention sur ce sujet.

Les principes qui indiquent la nécessité de cette concentration permettent aussi d'en évaluer la grandeur. On y arrive au moyen d'un cycle isotherme et réversible dans lequel on considère la séparation, par évaporation mécanique, et le transport d'une couche horizontale à une autre, d'une portion infiniment petite du dissolvant.

On obtient ainsi la relation

$$\varphi(FF') = \frac{P' - P}{D_m} - \frac{K'}{D_0}(P' - F') + \frac{K}{D_0}(P - F),$$

P, P' désignant les pressions dans deux couches quelconques du

liquide, F, F' les tensions de vapeur aux mêmes points; D_m est le poids spécifique moyen entre les deux couches et $\varphi(F, F')$ le travail produit par le transport de l'unité de poids de vapeur, à température et à niveau constant, d'un réservoir où la pression est F à un autre où elle est F'. K et K' sont des coefficients particuliers, tels que l'addition du poids $d\omega$ de dissolvant à un volume fini quelconque de dissolution produise un accroissement de volume $K\frac{d\omega}{D_0}$, D_0 étant le poids spécifique du dissolvant (K et K' se rapportent aux deux concentrations des deux couches considérées, comme PP', FF').

Par la discussion de cette formule, on sait que, dans l'état d'équilibre permanent, le poids spécifique de la dissolution s'accroît de la surface au fond; soit que cela corresponde, comme il est ordinaire, à un accroissement de richesse de cette dissolution, soit que le contraire se produise. L'effet de la pesanteur ne cesserait d'avoir lieu que si la dissolution ne variait pas de poids spécifique par addition du dissolvant.

Quelques exemples numériques terminent le Mémoire; celui qui donne la plus grande variation se rapporte à l'iodure de cadmium. Pour une hauteur de 100^m et une richesse au fond de 0,166, on aurait une richesse à la surface de 0,153.

Le second Mémoire, auquel celui-ci sert en quelque sorte d'introduction, a pour objet l'étude de l'équilibre osmotique existant entre deux dissolutions de corps non volatils dans un même dissolvant, dans le cas limite où le dissolvant seul peut traverser la cloison osmotique. Le problème ainsi envisagé a été étudié d'abord par Van t'Hoff [1] et plus récemment par M. Duhem [2].

L'expérience montre que l'équilibre dépend de la différence de pression existant de part et d'autre de la cloison : il a lieu pour une certaine valeur p de cette différence appelée *pression osmo-*

---

[1] Van t'Hoff, *Étude de Dynamique chimique*, 1884. *Mémoire sur l'équilibre chimique* (*Archives néerlandaises*, 1885; analysé dans le *Journal de Physique*).

[2] P. Duhem, *Sur la hauteur osmotique* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 134; 1887). *Sur la pression osmotique* (*Journal de Physique*, septembre, 2e série, t. VI, p. 397). Les principales formules de nos deux Mémoires sont publiées dans les *Comptes rendus* de juillet 1887).

tique, et se trouve rompu dans un sens ou dans l'autre suivant que cette valeur est plus grande ou plus petite que p. Le passage du dissolvant à travers la cloison au voisinage de l'équilibre constitue donc un phénomène réversible.

Pression osmotique. — Au moyen d'un cycle isotherme et réversible, on démontre la relation

$$\varphi(F_2F_1) = (P_1 - F_1)\frac{K_1}{D_0} - (P_2 - F_2)\frac{K_2}{D_0},$$

F_1, F_2 désignant les tensions de vapeur des deux dissolutions, K_1, K_2 les valeurs correspondantes du coefficient K; P_1, P_2 les pressions dans les deux dissolutions, D_0 le poids spécifique du dissolvant; le symbole φ a le même sens que plus haut.

Cette formule donne la valeur exacte de p; en négligeant des termes peu importants, on a la valeur approchée

$$p = \pm D_0 RT \log \text{nép.} \frac{F_2}{F_1},$$

R étant une constante propre au dissolvant et T la température absolue. La pression est plus grande dans le liquide qui a la moindre tension de vapeur.

Hauteur osmotique. — L'équilibre osmotique peut être produit grâce aux pressions hydrostatiques produites par la différence de niveau et de poids spécifique des deux liquides, ceux-ci étant contenus dans des vases ouverts à leur partie supérieure, comme cela a lieu dans les expériences ordinaires d'osmose : la hauteur osmotique h est la différence de niveau des surfaces diluées, lorsque l'équilibre est réalisé.

D'après le Mémoire analysé plus haut, les dissolutions, à l'état permanent, ne sont pas homogènes. Si l'on introduit dans les calculs l'effet de concentration produit par la pesanteur et qu'on écrive que, l'équilibre osmotique ayant lieu, la formule précédente est vérifiée au voisinage de la cloison, on trouve la relation

$$h = \pm \varphi(F'_2 F'_1),$$

F'_2, F'_1 désignant les tensions de vapeur correspondant aux concentrations existant aux surfaces libres des deux dissolutions, le

liquide qui a la moindre tension de vapeur étant le plus élevé. Ainsi la hauteur osmotique ne dépend ni de la forme du vase ni de la profondeur à laquelle la cloison est immergée.

Ce résultat simple pouvait être prévu sans calcul. En effet, le système étant à l'état permanent, il ne doit pas y avoir distillation du dissolvant de l'une à l'autre des surfaces libres. Cette remarque conduit immédiatement à l'équation précédente.

Ce qui précède se rapporte au cas où il n'y a pas d'atmosphère gazeuse au-dessus des deux dissolutions, mais seulement la vapeur du dissolvant. Si l'on écarte cette restriction, on arrive à la relation

$$h' = \pm\left[\varphi(F'_2 F'_1) - \frac{K'_1}{D_0}(\varpi_1 - F'_1) + \frac{K'_2}{D_0}(\varpi_2 - F'_2)\right],$$

h' désignant la hauteur osmotique dans ce cas, ϖ_1, ϖ_2 les pressions exercées par l'atmosphère sur les deux surfaces libres, K'_1, K'_2 les valeurs de K à ces surfaces.

On a aussi approximativement

$$h' = h\left(1 + \frac{\Delta}{D_0}\right),$$

Δ désignant le poids spécifique moyen de l'atmosphère entre les deux niveaux.

De même que précédemment, cette hauteur h' doit correspondre à l'*équilibre de distillation* dans l'atmosphère gazeuse; il est évident d'ailleurs que, si les lois simples du mélange des gaz et des tensions de vapeurs dans les gaz étaient rigoureuses, on aurait $h' = h$. Nous montrons, au moyen d'un cycle *indépendant de l'osmose,* et sans faire appel à aucune hypothèse, que la valeur de h' correspond bien à l'équilibre de distillation dans un gaz insoluble dans les liquides considérés. Il est remarquable que l'on arrive ainsi simplement, sans introduire aucun des principes hypothétiques généralement employés dans ces questions, à établir la variation de la tension maxima d'un liquide par l'effet d'un gaz inerte, ou l'inexactitude de la loi du mélange des gaz.

G. Chaperon.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Annales de Chimie et de Physique.

6e série, t. XIV; juillet 1888.

J. Thoulet. — *Sur la mesure de la densité des eaux de mer. Considérations sur le régime des courants marins qui entourent l'île de Terre-Neuve*, p. 289.

G. Berson. — *Influence du choc sur l'aimantation d'un barreau d'acier*, p. 404.

Berthelot. — *Sur un procédé antique pour rendre les pierres précieuses et les vitrifications phosphorescentes*, p. 429.

Philosophical Magazine.

5e série, t. XXV; juin 1888.

W.-E. Sumpner. — *Variation des coefficients d'induction*, p. 453.

W.-E. Ayrton et J. Perry. — *Rendement* (Efficiency) *des lampes à incandescence avec les courants directs et alternatifs*, p. 476.

E.-C. Rimington. — *Mesure de l'énergie fournie à la bobine primaire d'un transformateur*, p. 482.

C.-H. Draper. — *Polarisation de plaques de platine*, p. 487.

W.-E. Ayrton et J. Perry. — *Le circuit magnétique des machines dynamo-électriques*, p. 496.

H.-F. Newall. — *Recalescence de l'acier*, p. 510.

J. Parker. — *Extension du théorème de Carnot*, p. 512.

Wiedemann's Annalen.

T. XXXIV; n° 5, 1888.

G. Huefner. — *Quelques recherches sur l'absorption des gaz par le caoutchouc vulcanisé grossier*, p. 1.

A. Bluemcke. — *Mesure des poids spécifiques et des tensions de vapeur de quelques mélanges d'acides sulfureux et carbonique*, p. 10.

G. Luedecking. — *Densités anomales du bismuth fondu*, p. 21.

L. Graetz. — *Sur le frottement des liquides*, p. 25.

H. Ebert. — *Méthodes des interférences d'ordre élevé : leur application à l'analyse spectrale quantitative*, p. 39.

L. Zehnder. — *Influence de la pression sur les indices de réfraction de l'eau pour la lumière du sodium*, p. 91.

S. Sheldon. — *Courants alternatifs et électrolytes*, p. 122.

M. Planck. — *Équilibre chimique dans les dissolutions étendues*, p. 139.

H. Hertz. — *Action d'une vibration rectiligne sur un courant voisin*, p. 155.

R. Nahrwold. — *Remarques sur un Mémoire de M. Narr* « Sur la conductibilité électrique des gaz », p. 170.

F. Auerbach. — *Sur l'excitation du courant dynamo-électrique*, p. 172.

S. Henrichsen. — *Sur le magnétisme des combinaisons organiques*, p. 180.

A. Foeppl. — *Essai d'une théorie mathématique des décharges dans les gaz*, p. 222.

T. XXXIV; n° 6, 1888.

W. v. Uljanin. — *Force électromotrice développée dans le sélénium par l'illumination*, p. 241.

H. Hertz. — *Phénomènes d'induction produits dans les isolants par les phénomènes électriques*, p. 273.

A. Voller. — *Mesure de hauts potentiels à l'aide de l'électromètre à quadrants*, p. 286.

G. Tammann. — *Sur l'osmose à travers les membranes précipitées*, p. 299.

B. Walter. — *Variation du pouvoir fluorescent avec la concentration*, p. 316.

C. Pulfrich. — *Recherches sur les indices de réfraction de la glace et de l'eau surfondue, avec un Appendice relatif aux rapports de polarisation des courbes limites de la réflexion totale*, p. 326.

H. Ambronn. — *Sur le pléochroïsme des membranes cellulaires des plantes*, p. 340.

R. Geigel. — *Sur la réflexion de la lumière à l'intérieur de l'œil et sur l'explication des houppes polarisées d'Haidinger*, p. 347.

R. Hildebrand. — *Recherches sur l'influence de l'humidité sur la longueur des bois et de l'ivoire*, p. 361.

R. Boernstein. — *Nouvelle forme de l'électrodynamomètre*, p. 398.

TABLE DES MATIÈRES.

JUILLET 1888.

14199 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

JOURNAL
DE PHYSIQUE
THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER,

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VII. — AOUT 1888.

PARIS,
AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,
40, RUE D'ULM, 40.

Toutes les réclamations doivent être adressées à M. **Brisse**, 55, rue de Bécon, à Courbevoie (Seine).

Par application de la loi du 7 avril 1879, tous les bureaux de poste de France, d'Algérie, de Belgique, de Danemark, de Hollande, d'Italie, de Norvège, de Portugal, de Suède et de Suisse sont autorisés à recevoir les abonnements. Nos lecteurs n'ont qu'à verser la somme de 15 francs au nom de M. Ch. Brisse, *Administrateur du Journal*, rue de Bécon, n° 55, à Courbevoie (Seine). Ils n'ont ni lettre ni mandat à envoyer, ni aucuns frais supplémentaires.

Le *Journal de Physique théorique et appliquée* paraît chaque mois et forme par an un volume grand in-8 de 36 feuilles, avec figures dans le texte. Les seize premiers volumes, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887 se vendent séparément .... 15 fr.

Les abonnements sont annuels et partent de janvier.

Prix pour un an (12 numéros) :

Paris et pays faisant partie de l'Union postale .... 15 fr.
Autres pays 17

On s'abonne dans tous les bureaux de poste, au nom de M. Ch. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

Tout ce qui concerne la rédaction doit être adressé à M. Bouty, rue du Val-de-Grâce, 9.

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé à M. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

DÉFORMATIONS PERMANENTES ET THERMODYNAMIQUE (¹);

PAR M. MARCEL BRILLOUIN.

On n'a étudié jusqu'à présent, en Thermodynamique, que les corps qui, soumis après une série de transformations à la même température et aux mêmes forces qu'au début, reprennent complètement leur forme initiale. Dans le cas simple où il n'y a qu'une seule variable géométrique x, définissant par exemple la longueur d'une tige, et une variable mécanique X, tension appliquée à la tige, on *suppose* qu'il existe une relation finie, $f(x, X, T) = 0$, entre ces deux éléments et la température T. Cette hypothèse, que l'expérience justifie quand il s'agit du volume et de la pression des fluides, n'est pas conforme à l'observation dans le cas que je viens de rappeler. On sait que les solides soumis à des actions quelconques, mécaniques ou physiques, ne reprennent presque jamais rigoureusement leurs propriétés initiales et présentent ce qu'on appelle des *altérations permanentes* de ces propriétés, *déformation permanente, aimantation permanente, électrisation permanente,* etc. Le classement et l'interprétation des très nombreux documents expérimentaux accumulés sur ces sujets ont présenté jusqu'ici des difficultés telles qu'on se borne à énumérer les résultats, sans en tirer aucune relation générale. Je me propose de montrer pourquoi on ne peut tirer aucun parti de la plupart des expériences faites jusqu'ici; comment il faut faire ces expériences; comment les principes de la Thermodynamique peuvent être appliqués à toutes les transformations lentes de la plupart de ces corps, pourvu que chacun des états intermédiaires soit un état d'équilibre possible. Je laisse de côté tous les corps qui cèdent indéfiniment à l'action d'une force, et pour les autres je ne m'occupe pas des déformations rapides dans lesquelles interviennent des frottements internes, fonctions de la vitesse.

1. *Pour la plupart des solides élastiques, il n'existe pas de*

(¹) Ce travail a paru en quatre Notes présentées à l'Académie des Sciences les 6, 13, 20 et 27 février 1888.

relation finie entre la température T, *la variable mécanique* X *et la variable géométrique* x.

Toutes les valeurs de x comprises entre deux limites peuvent correspondre au même système de valeurs T, X; cela dépend des charges auxquelles on a soumis le corps dans l'intervalle, ou, plus exactement, de tous les états intermédiaires du corps. En conséquence, *toute série d'expériences dans laquelle on n'a noté que l'état initial et l'état final, sans prendre aucune précaution pour les états intermédiaires, ne fournit que des données incomplètes.*

Ex. I. — Dans toutes les recherches expérimentales sur les déformations isothermes et sur l'aimantation isotherme, on s'est borné à mettre le corps dans une enceinte à température constante, ce qui assure seulement une température finale égale à la température initiale, mais nullement une température du corps *invariable* pendant toute la durée de l'expérience. Dans les expériences relatives à l'allongement d'une tige, par exemple, l'application d'une charge sans choc, mais en un temps très court, produit d'abord une déformation adiabatique. La température du corps s'écarte brusquement de quelques dixièmes de degré de la température de l'enceinte et n'y revient qu'avec une extrême lenteur (1). C'est seulement à la fin de cette période, dont la durée dépend de la construction de l'appareil, que la déformation est complète. La série des transformations se compose d'une déformation adiabatique suivie d'une dilatation sous charge constante, et n'équivaut pas à une déformation isotherme. La suppression de la charge se fait ordinairement de la même manière; dans le retour à la température T sous la charge initiale, la nouvelle série de transformations diffère de la première. La représentation dans un plan X, T ne se compose pas de la même ligne parcourue d'abord en un

(1) M. Haga (1881), en reprenant avec toutes les précautions nécessaires les expériences d'Edlund sur les petits allongements adiabatiques de fils d'acier et de maillechort, a trouvé ainsi des élévations de température de 0°,0097 et 0°,014 pour chaque kilogramme par millimètre carré de section. Avec des fils de $1^{mm},5$ de diamètre environ ce refroidissement ne disparaît que lentement : il faut huit minutes pour que l'excès soit réduit au centième de sa valeur initiale, douze minutes pour qu'il soit réduit au millième.

sens, puis en sens contraire, mais d'un quadrilatère curviligne fermé enveloppant une surface finie. En même temps la longueur finale de la tige diffère de la longueur initiale. Il y a une *déformation résiduelle.*

Ex. II. — Les métaux homogènes et le *verre* lui-même, soumis, sous forme de barres non chargées, à des variations lentes de température extrêmement étendues, reviennent rigoureusement à leur longueur initiale. La série des transformations est la même pendant l'échauffement et le refroidissement. Dès que cette condition n'est plus remplie, il y a une déformation résiduelle; c'est ce qui arrive pour le thermomètre à mercure par suite de la conductibilité insuffisante du verre. Je reviendrai plus tard sur ce déplacement du zéro et sur le mode de correction à apporter aux lectures thermométriques, eu égard à cette déformation.

2. Deux variables indépendantes ne suffisent plus à définir l'état du corps; les trois T, X, x, ou les $2n+1$, T, $X_1, \ldots, X_n, x_1, \ldots, x_n$, sont *nécessaires,* et je *suppose* que pour la plupart des solides elles sont *suffisantes.*

Quelles que soient les déformations qu'ait subies le solide sans cesser d'être homogène, ses coefficients de dilatation thermique et d'élasticité reprennent la même valeur quand le solide revient au même état défini par les $2n+1$ *variables* T, $X_1, \ldots, X_n, x_1, \ldots, x_n$.

Cette hypothèse est, je crois, d'accord avec ce que nous savons des solides élastiques non pâteux; il n'est pas douteux qu'elle s'applique exactement à un assez grand nombre de corps; elle est accessible à l'expérience; elle est la plus simple que l'on puisse faire pour ce genre de corps. Il me paraît donc important, avant de recourir à d'autres plus compliquées, d'examiner toutes ses conséquences théoriques et de la soumettre à un contrôle expérimental rigoureux. L'énoncé ci-dessus indique seulement l'existence de n équations aux différentielles totales, non intégrables, entre les $2n+1$ variables. Dans cette étude j'examinerai d'abord le cas le plus simple, celui où les équations sont toutes *linéaires.* L'hypothèse définitive est donc la suivante :

Pour la plupart des corps solides, il existe une équation linéaire aux différentielles totales entre la température T, *la variable mécanique* X *et la variable géométrique* x; *plus exactement, il existe autant d'équations de ce genre qu'il y a de variables géométriques indépendantes.*

Cette hypothèse se traduit immédiatement, dans le cas où il n'y a qu'une variable géométrique x et une variable mécanique X, par l'équation

$$dx = a\,dX + b\,dT, \tag{1}$$

a, b étant deux fonctions des trois variables x, X, T, que l'expérience fera connaître et qui définissent les lois de dilatation et d'élasticité du corps étudié. Pour les fluides, cette relation est intégrable; elle ne l'est pas pour les solides ordinaires; les deux fonctions a, b sont alors complètement indépendantes l'une de l'autre.

3. Plusieurs conséquences de l'équation (1) méritent l'attention: *Toute déformation est réversible.* La valeur de dx change de signe sans changer de grandeur quand on change seulement le signe de dX et dT. Ceci résulte de la forme linéaire de l'équation (1), en dx, dX, dT. *Quelle que soit la série de transformations qu'on a fait subir au corps, en les parcourant en sens inverse, on le ramène entièrement à son état initial.*

Il n'en serait plus ainsi si l'équation aux différentielles totales, vraisemblablement homogène en dx, dX, dT, était de degré pair, telle que

$$dx = a\,dX + b\,dT + \sqrt{A^2\,dX^2 + B^2\,dT^2 + 2C\,dX\,dT}$$

par exemple; dans ce cas, il n'y aurait qu'un couple de transformations réversibles, celles qui annulent le radical. Dans tout autre cas, le double parcours d'une série de transformations sans cycle serait accompagné de déformation permanente; l'hypothèse que j'examine actuellement me paraît bien plus conforme à nos connaissances : c'est seulement pour les corps mauvais conducteurs de la chaleur, comme le verre, que l'on pourrait avoir un doute, mais on se convainc bien vite que dans de pareils corps la propa-

gation de la chaleur ne peut pas se faire sans que chaque élément de volume décrive un cycle, dont le sens même est déterminé. Au reste, c'est toujours à des recherches expérimentales étendues qu'il faudra demander une réponse décisive. Remarquons que l'absence de réversibilité rendrait toute application de l'axiome de Clausius impossible, sauf dans le cas particulier où les deux seules transformations réversibles seraient précisément les transformations isotherme et adiabatique,

$$A^2\,dX^2 + B^2\,dT^2 + 2C\,dX\,dT = F\,dT\,dQ.$$

Pour les autres propriétés, un exemple rendra plus clairs les énoncés généraux; le plus simple de tous suffit déjà lorsque les déformations permanentes restent très petites par rapport aux déformations temporaires :

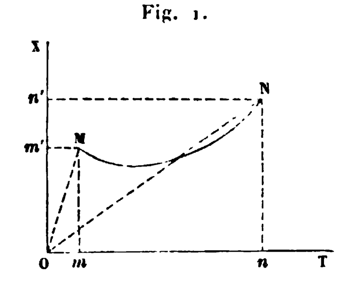
$$\begin{aligned} dx &= (a_0 + 2a_1 X + 2a_2 T)\,dX + (b_0 + 2b_1 X + 2b_2 T)\,dT \\ &= d[a_0 X + a_1 X^2 + (a_2 + b_1)XT + b_2 T^2] + (b_1 - a_2)(X\,dT - T\,dX) \\ &= d[a_0 X + a_1 X^2 + 2a_2 XT + b_2 T^2] + 2(b_1 - a_2)X\,dT \\ &= d[a_0 X + a_1 X^2 + 2b_1 XT + b_2 T^2] - 2(b_1 - a_2)T\,dX. \end{aligned}$$

Sous ces diverses formes, l'intégrale du second terme est l'aire enveloppée par la ligne représentative de la série de transformations dans le plan XT et deux droites partant des extrémités de cette ligne. Ces deux droites peuvent être choisies d'une infinité de manières différentes (*fig.* 1). Je me suis contenté de mettre en évidence les rayons vecteurs émanés de l'origine OM, ON, les ordonnées mM, nN et les abscisses $m'M$, $n'N$, pour aboutir à la remarque suivante : la partie non intégrable du second membre ne prend une valeur déterminée que pour une série de transformations fermée, ramenant X, T à leurs valeurs initiales. Dans ce cas seulement, les lignes auxiliaires disparaissent et l'aire enveloppée ne dépend plus que du cycle de transformations parcouru. Au point de vue expérimental : *Pour une série de transformations non fermée, le partage de la déformation totale observée en une partie temporaire et une partie permanente n'est pas déterminé.* Il n'y a pas lieu d'en parler; il n'y a aucun intérêt, au point de vue de la signification des résultats, à soustraire de la déformation totale observée la déformation permanente obtenue en fermant le cycle d'une certaine manière, pour obtenir ce que

de nombreux auteurs appellent la déformation temporaire, puisque la déformation permanente dépend de la manière de fermer le cycle. Cette remarque s'applique également aux phénomènes magnétiques.

Quelle que soit la série de transformations effectuée, il y a une infinité de manières de fermer le cycle sans déformation permanente. Dans l'exemple choisi, il suffit que la représentation dans le plan XT forme une courbe en 8 dont l'aire totale est nulle.

Fig. 1.



De même, quelle que soit la série de transformations effectuée, on peut toujours la fermer de manière à avoir une déformation permanente donnée en grandeur et en signe, dans les limites de ténacité de la matière. Dans l'exemple choisi, cela revient à se donner l'aire du cycle.

Ces résultats sont conformes aux expériences sur la flexion des ressorts, la torsion des fils, l'aimantation uniforme des longs cylindres, etc.

5. L'exemple choisi nous donne, en outre, des résultats exacts comme première approximation :

Pour de petits cycles semblables, répétés seulement un petit nombre de fois, la déformation permanente produite par chaque cycle est proportionnelle au carré de la plus grande variation de la variable indépendante.

Exemples : *Torsion.* — Je prends dans les expériences de Wiedemann (1879) les accroissements de torsion permanente suivants, produits par l'application et la suppression de couples statiques

croissants :

X_n	30	40	50	60	70	80	90	...
$x_{n+1} - x_n$	0,6	0,7	1,0	1,5	2,0	4,0	6,2	...
$10^4 \frac{x_{n+1} - x_n}{X_n^2}$	6,6	4,4	4,0	4,1	4,1	6,2	7,7	...

Les torsions temporaires étaient plus de cent fois plus grandes.

Aimantation. — Il en est de même des débuts de l'aimantation permanente sous l'influence d'un champ magnétique faible (Tomlinson).

La déformation permanente totale due à la répétition d'un même cycle suffisamment petit croît d'abord comme le nombre des cycles.

6. Prenons pour exemple une tige. Les fonctions a et b peuvent être facilement déduites de l'expérience. La première, a, est le produit de la longueur actuelle par le module d'élasticité à température constante; la seconde, b, est le produit de la longueur actuelle par le coefficient de dilatation sous charge constante X. La série d'expériences nécessaires est la suivante.

Détermination du coefficient a. — Étude de l'allongement isotherme de la tige en fonction de la charge X.

Description d'un cycle quelconque capable de produire une petite déformation permanente; nouvelle étude de l'allongement isotherme, etc.

On constituera ainsi un Tableau à double entrée contenant, en regard de chaque valeur de la charge X, une série de valeurs de x différentes et la série des valeurs $\frac{\delta x}{\delta X}$, ou a, correspondantes. Il faudra recommencer cette double série d'expériences à toutes les températures.

Détermination du coefficient b. — Pour les fluides, la condition d'intégrabilité de l'équation (1),

$$\frac{\partial a}{\partial T} + b\frac{\partial a}{\partial X} = \frac{\partial b}{\partial x} + a\frac{\partial b}{\partial X},$$

permettrait de réduire considérablement la nouvelle série d'expériences; mais, pour les solides qui nous occupent, la fonction b est indépendante de a. Il faudra former séparément sous chaque charge X le Tableau des valeurs du coefficient b ou $\frac{\delta x}{\delta T}$, en fonction de toutes les longueurs qui correspondent à une même température.

Je n'ai pas besoin d'ajouter que jamais, jusqu'à ce jour, la série complète des expériences nécessaires n'a été faite pour aucun corps. Il y a cependant assez de résultats généraux connus pour fournir d'utiles indications sur la forme des coefficients a, b.

7. Toutes les fois qu'un corps éprouve une série de transformations, il ne reste qu'une seule variable véritablement indépendante, le temps, en fonction de laquelle toutes les autres peuvent s'exprimer. L'observateur agit directement sur l'une des variables, X par exemple, en fonction du temps, et dans chaque cas particulier toutes les autres variations sont déterminées. Si l'on n'a pas pris de précautions particulières, la loi de ces variations dépend de la loi des valeurs de X en fonction du temps; mais il peut arriver qu'il n'en soit pas ainsi, et que la variable X sur laquelle l'observateur agit directement joue le rôle d'une véritable variable indépendante : on dit alors que les transformations sont effectuées au moyen d'un *appareil* déterminé, dont les liaisons sont indépendantes du temps. C'est une circonstance qu'il est bon de réaliser dans toutes les expériences. Quoi qu'il en soit, pour chaque série de transformations, x, X, T sont entièrement déterminés en fonction du temps θ, quand l'état initial est connu,

$$x = f_1(\theta), \qquad X = f_2(\theta), \qquad T = f_3(\theta).$$

Les fonctions f_1, f_2, f_3 sont supposées continues, mais leurs dérivées de tout ordre peuvent présenter des discontinuités quelconques.

8. *Principe de l'équivalence.* — Choisissons les variables géométrique et mécanique x, X, de telle sorte que le travail des forces extérieures appliquées au corps ait pour valeur $-X\,dx$, et appelons J dQ la quantité de chaleur, exprimée en unités de tra-

vail, que les sources extérieures cèdent au corps pendant une transformation dx, $d\mathrm{X}$, $d\mathrm{T}$. Le principe de l'équivalence exige que l'intégrale de $\mathrm{J}\,d\mathrm{Q} - \mathrm{X}\,dx$ soit nulle quand on l'étend à un cycle quelconque, complètement fermé

$$(\mathrm{X}_1 = \mathrm{X}_0, \quad \mathrm{T}_1 = \mathrm{T}_0 \quad \text{et} \quad x_1 = x_0),$$

parcouru suivant une loi quelconque en fonction du temps. Pour qu'il en soit ainsi, malgré les discontinuités des dérivées de f_1, f_2, f_3, il faut que la valeur de l'intégrale étendue depuis un point fixe x_0, X_0, T_0, jusqu'à un point arbitraire x, X, T, ne dépende pas des valeurs intermédiaires de f_1, f_2, f_3, mais seulement de leurs valeurs finales, c'est-à-dire de x, X, T; on a donc

$$\int_{x_0,\mathrm{X}_0,\mathrm{T}_0}^{x,\mathrm{X},\mathrm{T}} (\mathrm{J}\,d\mathrm{Q} - \mathrm{X}\,dx) = \mathrm{U}(x, \mathrm{X}, \mathrm{T}) - \mathrm{U}_0.$$

Comme, d'ailleurs, une valeur quelconque de x peut correspondre au même système de valeurs de X, T, les trois variables restent en évidence dans la fonction U qui n'est autre que l'*énergie* du corps.

9. *Chaleurs spécifiques et chaleurs latentes.* — Différentions les deux membres de l'équation précédente, il vient

$$\mathrm{J}\,d\mathrm{Q} = \left(\mathrm{X} + \frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}\right) dx + \frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{X}} d\mathrm{X} + \frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{T}} d\mathrm{T}.$$

Si la fonction U ne peut être exprimée que d'une seule manière en x, X, T, il n'en est pas de même de la quantité de chaleur élémentaire $d\mathrm{Q}$. Nous pouvons, en effet, ajouter au second membre la quantité

$$\lambda(dx - a\,d\mathrm{X} - b\,d\mathrm{T}),$$

identiquement nulle, quelle que soit la fonction $\lambda(x, \mathrm{X}, \mathrm{T})$, par suite de la nature du corps. L'expression générale est donc

$$\mathrm{J}\,d\mathrm{Q} = \left(\mathrm{X} + \frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x} + \lambda\right) dx + \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{X}} - \lambda a\right) d\mathrm{X} + \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{T}} - \lambda b\right) d\mathrm{T}.$$

Nous obtiendrons les diverses chaleurs spécifiques et chaleurs latentes en choisissant convenablement λ. La signification des

lettres est indiquée par les formules suivantes :

$$dQ = C_X\,dT + L_T\,dX = C_x\,dT + L'_T\,dx = G_x\,dX + G_X\,dx:$$

$$JC_X = \frac{\partial U}{\partial T} + b\left(X + \frac{\partial U}{\partial x}\right), \qquad JL_T = \frac{\partial U}{\partial X} + a\left(X + \frac{\partial U}{\partial x}\right),$$

$$JC_x = \frac{\partial U}{\partial T} - \frac{b}{a}\frac{\partial U}{\partial X}, \qquad JL'_T = X + \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{1}{a}\frac{\partial U}{\partial X},$$

$$JG_x = \frac{\partial U}{\partial X} - \frac{a}{b}\frac{\partial U}{\partial T}, \qquad JG_X = X + \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{1}{b}\frac{\partial U}{\partial T}.$$

Ces six relations permettent de déterminer les quatre chaleurs latentes en fonction des deux chaleurs spécifiques, ce qui donne

$$\begin{aligned} dQ &= C_X\,dT + \frac{a}{b}(C_X - C_x)\,dX \\ &= C_x\,dT + \frac{C_X - C_x}{b}\,dx \\ &= -\frac{a}{b}C_x\,dX + \frac{1}{b}C_X\,dx. \end{aligned}$$

Ces formes sont les mêmes que pour les corps fluides ; en particulier, le rapport de δx à δX pour une transformation adiabatique est encore égal à celui de aC_x à C_X.

10. *Relations différentielles entre les chaleurs spécifiques.* — Il ne reste que deux relations linéairement indépendantes contenant les trois dérivées partielles de U :

$$\frac{\partial U}{\partial X} = \frac{a}{b}\frac{\partial U}{\partial T} - Ja\frac{a}{b}C_x, \qquad \frac{\partial U}{\partial x} = -\frac{1}{b}\frac{\partial U}{\partial T} + \frac{1}{b}JC_X - X.$$

Mais leur différentiation en fournit une troisième ; on reconnaît, en effet, qu'il est possible d'éliminer les six dérivées secondes de U entre les six équations ainsi obtenues, et qu'il reste une équation du premier ordre

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial T}\left(\frac{\partial a}{\partial T} - \frac{\partial b}{\partial X} + b\frac{\partial a}{\partial x} - a\frac{\partial b}{\partial x}\right) = \;& b\frac{\partial}{\partial T}\left(J\frac{a}{b}C_x\right) - ab\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{J}{b}C_X - X\right) \\ & + b^2\frac{\partial}{\partial x}\left(J\frac{a}{b}C_x\right) + b^2\frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{J}{b}C_X - X\right). \end{aligned}$$

Éliminant U entre ces trois équations par différentiation, on obtiendra enfin, entre les deux chaleurs spécifiques et les deux coefficients de dilatation et d'élasticité, trois équations aux déri-

vées partielles du second ordre par rapport aux trois variables x, X, T; deux de ces équations seulement sont distinctes.

11. La recherche des conséquences de l'axiome de Clausius est la partie la plus délicate de cette étude. Il faut d'abord trouver un cycle de Carnot, c'est-à-dire un cycle formé uniquement de transformations isothermes et adiabatiques, qui ramène le corps à son état initial sans que les compensations résultant de l'axiome de Clausius soient effectuées d'elles-mêmes. Les seuls cycles utiles sont ceux dans lesquels les échanges de chaleur restent infiniment petits à chaque température, les températures extrêmes pouvant d'ailleurs présenter des écarts quelconques. S'il n'y a que deux transformations isothermes et deux ou quatre transformations adiabatiques, les quantités de chaleur fournies à chaque température sont nécessairement nulles quand le cycle est complètement fermé. Le cycle utilisable le plus simple est formé de trois transformations isothermes quelconques et de trois transformations adiabatiques infiniment voisines.

12. *En tenant compte de la relation caractéristique du corps, on peut toujours mettre la quantité de chaleur élémentaire* dQ *sous la forme* $H\,dS$ *de deux manières essentiellement distinctes.*

Entre les équations

$$dQ = \frac{C_x}{b}\,dx - \frac{a}{b}C_x\,dX,$$
$$0 = dx - a\,dX - b\,dT,$$
$$dS = \frac{\partial S}{\partial x}dx + \frac{\partial S}{\partial X}dX + \frac{\partial S}{\partial T}dT,$$

on peut éliminer les trois différentielles dx, dX, dT, pourvu que la fonction S satisfasse à l'équation aux dérivées partielles

$$(4)\qquad a\,C_x\frac{\partial S}{\partial x} + C_X\frac{\partial S}{\partial X} - \frac{a}{b}(C_X - C_x)\frac{\partial S}{\partial T} = 0;$$

et il reste

$$(5)\qquad dQ = \frac{C_X}{b\dfrac{\partial S}{\partial x} + \dfrac{\partial S}{\partial T}}\,dS.$$

Appelons S_1, S_2 deux solutions particulières distinctes de l'équation (4); toutes les autres solutions sont des fonctions arbitraires de S_1, S_2. Il n'y a donc que deux formes réellement distinctes $H_1\,dS_1$, $H_2\,dS_2$ pour dQ; mais il importe de remarquer que la relation

$$H_1\,dS_1 = H_2\,dS_2 \tag{6}$$

n'est autre chose que l'équation caractéristique du corps [1]; comme celle-ci n'est pas intégrable, il en résulte que *le rapport de* H_1 *à* H_2, *exprimé en prenant pour variables indépendantes* S_1, S_2, T, *ne peut pas être indépendant de* T.

13. Dans l'application de l'axiome de Clausius, prenons donc pour variables indépendantes S_1, S_2, T; le cycle est complètement fermé quand ces trois variables reprennent leurs valeurs initiales.

Essayons de décrire un cycle de Carnot ordinaire formé de deux transformations isothermes quelconques alternant avec deux adiabatiques infiniment voisines; commençons par décrire une isotherme, et rapportons tout à l'adiabatique suivante (*fig.* 2):

État initial............................	$S_1 + dS_1$,	$S_2 + dS_2$,	T	H_1, H_2,
Première transformation isotherme.....	S_1,	S_2,	T	
Première transformation adiabatique....	S_1,	S_2,	T'	H'_1, H'_2,
Deuxième transformation isotherme....	$S_1 + \delta S_1$,	$S_2 + \delta S_2$,	T'	
Deuxième transformation adiabatique...	$S_1 + \delta S_1$,	$S_2 + \delta S_2$,	T	

Les équations de condition sont

$$H_1\,dS_1 = H_2\,dS_2, \qquad H'_1\,\delta S_1 = H'_2\,\delta S_2.$$

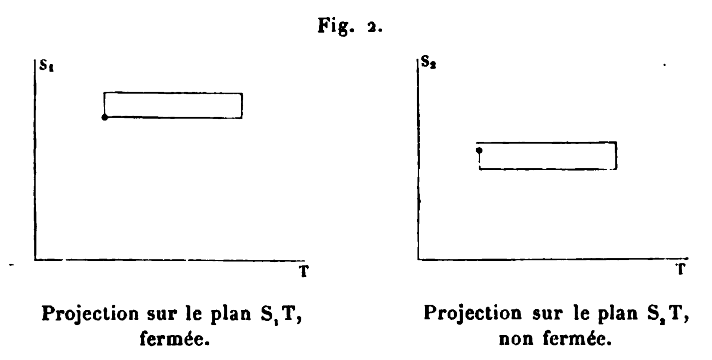
Pour qu'on pût fermer le cycle, il faudrait que ces deux équations fussent compatibles en prenant δS_1 et δS_2 égaux respectivement à dS_1 et dS_2; et cela est impossible, puisque les rapports $\frac{H_1}{H_2}$, $\frac{H'_1}{H'_2}$ ont des valeurs différentes lorsque S_1, S_2 ont les mêmes valeurs et que les températures seules T, T' sont différentes (n° 13). S'il est fermé, le cycle se réduit à une double transformation adia-

---

(1) Il est facile de le vérifier en développant dS_1, dS_2 et tenant compte de l'équation (4) et de la forme de H_1, H_2 donnée par l'équation (5).

batique. *Il n'existe pas de cycle de Carnot ordinaire complètement fermé. Tout cycle de Carnot ordinaire est accompagné de déformation permanente* (¹).

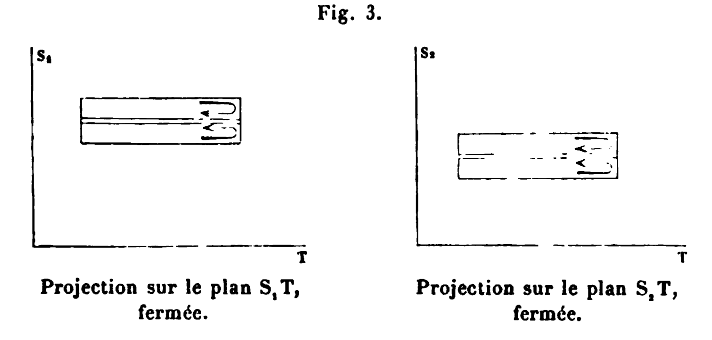
Fig. 2.



Projection sur le plan S_1T, fermée. Projection sur le plan S_2T, non fermée.

La difficulté subsiste tant que l'on ne considère que deux températures. Par exemple (*fig.* 3), on peut former un cycle de Carnot au moyen de deux isothermes et de quatre adiabatiques infiniment voisines, sans qu'il se réduise au double parcours d'une même transformation; mais alors la quantité de chaleur totale prise à la température T est séparément nulle; il en est de même pour la

Fig. 3.



Projection sur le plan S_1T, fermée. Projection sur le plan S_2T, fermée.

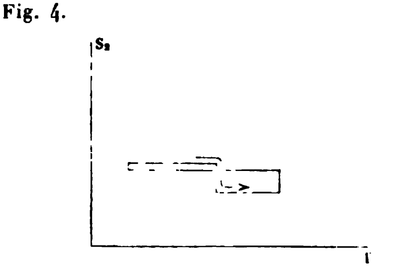
(¹) C'est la propriété générale; il n'est pas impossible que pour certains corps le rapport $\frac{H_1}{H_2}$ prenne la même valeur pour plusieurs valeurs distinctes de la température; on pourra alors associer à chaque température T une autre température T', convenablement choisie pour former un cycle de Carnot particulier complètement fermé. La température T restant fixe, la déformation permanente, positive par exemple pour une température $T' > T'_1$ associée à T, serait nulle pour $T' = T'_1$ et négative pour $T' < T'_1$.

chaleur restituée à la température T'. Le cycle ne nous est d'aucun usage.

14. Il n'en est plus de même si nous prenons un cycle de Carnot formé de trois isothermes T', T'', T''' et de trois adiabatiques infiniment voisines,

$$S_1 + dS_1, \quad S_2 + dS_2; \quad S_1, \quad S_2; \quad S_1 + \delta S_1, \quad S_2 + \delta S_2.$$

Fig. 4.



Projection sur le plan $S_1 T$, fermée. Projection sur le plan $S_2 T$, fermée.

Première transformation isotherme, T' : de l'adiabatique

$$S_1 + dS_1, \quad S_2 + dS_2$$

à l'adiabatique $S_1 S_2$,

$$-H'_1\, dS_1 = -H'_2\, dS_2.$$

Deuxième transformation isotherme, T'': de l'adiabatique S_1. S_2 à l'adiabatique $S_1 + \delta S_1$, $S_2 + \delta S_2$,

$$+H''_1\, \delta S_1 = +H''_2\, \delta S_2.$$

Troisième transformation isotherme T''', fermeture du cycle: de l'adiabatique $S_1 + \delta S_1$, $S_2 + \delta S_2$ à l'adiabatique $S_1 + dS_1$. $S_2 + dS_2$,

$$H'''_1(dS_1 - \delta S_1) = H'''_2(dS_2 - \delta S_2).$$

Éliminons dS_2, δS_2 entre ces trois équations : il reste une relation entre dS_1 et δS_1

$$H'''_1(dS_1 - \delta S_1) = H'''_2\left[\frac{H'_1}{H'_2} dS_1 - \frac{H''_1}{H''_2} \delta S_1\right],$$

ou

$$\left(\frac{H'''_1}{H'''_2} - \frac{H'_1}{H'_2}\right) dS_1 = \left(\frac{H'''_1}{H'''_2} - \frac{H''_1}{H''_2}\right) \delta S_1;$$

Les coefficients ne sont pas nuls, puisque $\frac{H_1}{H_2}$ dépend de la température. L'équation détermine donc la valeur de δS_1 qu'il faut choisir pour fermer le cycle quand on se donne les trois températures, ainsi que S_1, S_2 et dS_1; l'équation correspondante

$$\left(\frac{H_2'''}{H_1'''} - \frac{H_2'}{H_1'}\right) dS_2 = \left(\frac{H_2'''}{H_1'''} - \frac{H_2''}{H_1''}\right) \delta S_2$$

détermine δS_2 en dS_2. Ainsi, quand on se donne arbitrairement les trois isothermes et deux des adiabatiques, la condition de fermeture du cycle détermine complètement la troisième adiabatique. Elle détermine donc complètement deux des échanges de chaleur en fonction du premier.

Les équations déjà écrites donnent en effet

$$dQ' = - H_1' \, dS_1,$$
$$dQ'' = + H_1'' \, \delta S_1,$$
$$dQ''' = + H_1'''(dS_1 - \delta S_1);$$

tenant compte de la valeur de δS_1 en dS_1, on en déduit pour les échanges de chaleur à chacune des trois températures T', T'', T'''

$$(7) \qquad \frac{dQ'}{H_1'\left(\frac{H_1''}{H_2''} - \frac{H_1'''}{H_2'''}\right)} = \frac{dQ''}{H_1''\left(\frac{H_1'''}{H_2'''} - \frac{H_1'}{H_2'}\right)} = \frac{dQ'''}{H_1'''\left(\frac{H_1'}{H_2'} - \frac{H_1''}{H_2''}\right)}.$$

15. Ce cycle est entièrement réversible, et l'état initial est identique à l'état final. On le compare à un cycle décrit par un gaz entre les mêmes températures, tel que le gaz absorbe tout le travail du solide et que toute la chaleur perdue par le solide à l'une des températures T'' soit absorbée par le gaz à la même température. Deux sources seulement aux températures T', T''' sont alors nécessaires pour mettre en mouvement la machine complexe. Soient $s + ds$, s, $s + \delta s$ les valeurs de l'entropie du gaz le long des trois lignes adiabatiques correspondantes : on a

$$dq' = - T' \, ds,$$
$$dq'' = + T'' \, \delta s,$$
$$dq''' = + T'''(ds - \delta s).$$

La suppression de la source T'' exige que l'on ait

$$dq'' + dQ'' = 0.$$

Ajoutons que le travail extérieur total produit par la machine complexe est nul :

$$dq' + dq'' + dq''' + dQ' + dQ'' + dQ''' = 0.$$

Ces deux conditions déterminent ds et δs, c'est-à-dire le cycle parcouru par le gaz; elles donnent

$$-(dq' + dQ') = +[dq''' + dQ'''];$$

toute la chaleur empruntée par l'ensemble des deux corps à la source T′ est transporté sur la source T‴. Je dis que ces quantités sont séparément nulles en vertu de l'axiome de Clausius.

En effet, chaque transformation prise isolément est réversible, et, comme nous avons choisi un cycle dans lequel l'état final est identique à l'état initial, le cycle entier peut être parcouru indifféremment dans un sens ou dans l'autre *à partir du même état initial*. Quel que soit le sens du parcours, il n'y a à la fin du cycle ni travail extérieur produit ni altération des deux corps. Dans ces conditions, la chaleur n'a pu être transportée d'une source froide sur une plus chaude; il en résulte qu'on a séparément

$$dq' + dQ' = 0, \qquad dq''' + dQ''' = 0.$$

Les quantités dq', dq'', dq''' sont séparément égales aux quantités $-dQ'$, $-dQ''$, $-dQ'''$. Éliminant ds, δs entre les trois équations, on a

$$(8) \qquad \frac{dQ'}{T'} + \frac{dQ''}{T''} + \frac{dQ'''}{T'''} = 0.$$

Éliminons dQ', dQ'', dQ''' entre cette équation (8) et les équations (7), il vient

$$\frac{H'_1}{T'}\left(\frac{H''_1}{H''_2} - \frac{H'''_1}{H'''_2}\right) + \frac{H''_1}{T''}\left(\frac{H'''_1}{H'''_2} - \frac{H'_1}{H'_2}\right) + \frac{H'''_1}{T'''}\left(\frac{H'_1}{H'_2} - \frac{H''_1}{H''_2}\right) = 0.$$

Telle est la relation unique fournie par l'axiome de Clausius dans le cas des solides à déformations permanentes.

16. Ajoutons et retranchons $\frac{H''_1}{H''_2}$ dans la seconde parenthèse, il vient

$$\left(\frac{H'_1}{T'} - \frac{H''_1}{T''}\right)\left(\frac{H''_1}{H''_2} - \frac{H'''_1}{H'''_2}\right) + \left(\frac{H'''_1}{T'''} - \frac{H''_1}{T''}\right)\left(\frac{H'_1}{H'_2} - \frac{H''_1}{H''_2}\right) = 0.$$

Divisant par les facteurs $\left(\frac{H'_1}{H'_2} - \frac{H''_1}{H''_2}\right)\left(\frac{H'''_1}{H'''_2} - \frac{H''_1}{H''_2}\right)$, qui ne sont pas nuls (n° 13),

$$(9) \qquad \frac{\frac{H'_1}{T'} - \frac{H''_1}{T''}}{\frac{H'_1}{H'_2} - \frac{H''_1}{H''_2}} = \frac{\frac{H''_1}{T''} - \frac{H'''_1}{T'''}}{\frac{H''_1}{H''_2} - \frac{H'''_1}{H'''_2}};$$

or le premier membre est indépendant de la température T''', le second de la température T'; l'égalité n'est possible que si tous deux sont indépendants de T' et de T''', et aussi, par suite de la symétrie, de T''. Désignant donc par $F(S_1, S_2)$ une fonction de S_1, S_2 indépendante de la température, on a

$$\frac{H'_1}{T'} - \frac{H''_1}{T''} = \left(\frac{H'_1}{H'_2} - \frac{H''_1}{H''_2}\right) F(S_1, S_2)$$

ou

$$\frac{H'_1}{T'} - \frac{H'_1}{H'_2} F(S_1, S_2) = \frac{H''_1}{T''} - \frac{H''_1}{H''_2} F(S_1, S_2).$$

Ici encore, le premier membre est indépendant de T'', le second de T'; on a donc séparément

$$(10) \qquad \frac{1}{T'} = \frac{F(S_1, S_2)}{H'_2} + \frac{G(S_1, S_2)}{H'_1}.$$

Les fonctions F, G sont deux fonctions indépendantes de la température, déterminées par la nature du corps solide et par le choix des variables S_1, S_2.

17. Multiplions les deux membres de l'équation (10) par

$$dQ' = H'_1\, dS_1 = H'_2\, dS_2:$$

il vient

$$\frac{dQ'}{T'} = F(S_1, S_2)\, dS_2 + G(S_1, S_2)\, dS_1.$$

Cette équation montre que l'on peut toujours trouver deux fonctions particulières R et S de S_1 et S_2 seules, telles que le second membre prenne la forme $R\,dS$

$$(11) \qquad dQ = TR\, dS = T\frac{R}{\varphi'(S)} d.\varphi(S).$$

En général, les fonctions R et S seront deux fonctions analytiquement distinctes de S_1 et S_2, et il sera impossible de choisir la

fonction arbitraire φ de la seule variable S de manière à réduire à l'unité le facteur $\frac{R}{\varphi'(S)}$.

Remarque. — Si l'on a pris la fonction S pour l'une des fonctions S_1 ou S_2, S_1 par exemple, les deux membres de l'équation (9) sont identiquement nuls; l'équation (9) n'a plus pour conséquence l'équation (10); le principe de Carnot ne donne alors aucune relation entre le facteur H_2 et le facteur H_1 réduit à la forme TR. Mais nous savons (n° **13**) que si le corps est susceptible de déformations permanentes, le facteur H_2 ne peut jamais être réduit à une forme analogue TR_2, quand la fonction S_2 est une solution de l'équation aux dérivées partielles (4), différente de $\varphi(S)$.

18. Le coefficient TR dans lequel R, et par suite $\frac{1}{R}$, satisfait comme S à l'équation (4), doit toujours avoir la forme (5); la solution S est donc une solution commune à l'équation (4), et à l'équation du second ordre qu'on obtient en remplaçant S dans cette même équation par $\frac{1}{R}$ ou $\frac{1}{TC_X}\left(b\frac{\partial S}{\partial x}+\frac{\partial S}{\partial t}\right)$, ce qui donne

$$(12)\quad \left\{\begin{aligned} & a C_x \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{TC_X}\left(b\frac{\partial S}{\partial x}+\frac{\partial S}{\partial T}\right)\right] \\ & + C_X \frac{\partial}{\partial X}\left[\frac{1}{TC_X}\left(b\frac{\partial S}{\partial x}+\frac{\partial S}{\partial T}\right)\right] \\ & - \frac{a}{b}(C_X - C_x)\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{TC_X}\left(b\frac{\partial S}{\partial x}+\frac{\partial S}{\partial T}\right)\right] = 0. \end{aligned}\right.$$

En développant cette équation, il restera une équation linéaire et homogène entre les dérivées premières et secondes de S, dont les coefficients contiennent les dérivées premières de a, b, C_x, C_X.

On peut éliminer S par dérivation entre les deux équations (4) et (12); il reste de nouvelles conditions entre les dérivées secondes de a, b, C_x, C_X, à joindre aux deux que fournit le principe de l'équivalence. Je les discuterai complètement dans un autre article.

19. En résumé, le principe de l'équivalence et l'axiome de

Clausius conduisent aux deux équations fondamentales

$$(13)\qquad \begin{cases} \text{JTR}\,dS - X\,dx - dU = 0, \\ dQ = \text{TR}\,dS \end{cases}$$

La première équation (13) n'est qu'une forme particulière de l'équation mécanique non intégrable qui caractérise le solide; la seconde est l'équation calorimétrique. Comme la quantité de chaleur peut aussi être mise sous la forme H dR, on trouve facilement entre U, R, S l'équation aux dérivées partielles

$$(14)\qquad \begin{vmatrix} \frac{\partial U}{\partial x} + X & \frac{\partial U}{\partial X} & \frac{\partial U}{\partial T} \\ \frac{\partial S}{\partial x} & \frac{\partial S}{\partial X} & \frac{\partial S}{\partial T} \\ \frac{\partial R}{\partial x} & \frac{\partial R}{\partial X} & \frac{\partial R}{\partial T} \end{vmatrix} = 0.$$

La première équation (13) développée donne a, b :

$$\frac{a}{\text{JTR}\frac{\partial S}{\partial X} - \frac{\partial U}{\partial X}} = \frac{b}{\text{JTR}\frac{\partial S}{\partial T} - \frac{\partial U}{\partial T}} = \frac{-1}{\text{JTR}\frac{\partial S}{\partial x} - X - \frac{\partial U}{\partial x}}$$

On trouve de même

$$C_x = \frac{\text{TR}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\frac{\partial U}{\partial X} - \frac{\partial S}{\partial X}\frac{\partial U}{\partial x} - X\frac{\partial S}{\partial X}\right)}{\frac{\partial U}{\partial X} - \text{JTR}\frac{\partial S}{\partial X}},$$

$$C_X = \frac{-\text{TR}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\frac{\partial U}{\partial X} - \frac{\partial S}{\partial x}\frac{\partial U}{\partial x} - X\frac{\partial S}{\partial X}\right)}{X + \frac{\partial U}{\partial x} - \text{JTR}\frac{\partial S}{\partial x}}.$$

20. Enfin il faut s'assurer que la condition (14) n'est pas la condition d'intégrabilité de la première équation (13) : c'est ce qu'on voit immédiatement quand on prend pour variables indépendantes U, S, x. Le raisonnement qui conduit à l'équation (14) donne directement dans ce cas

$$(14')\qquad \text{TR}\left(\frac{\partial R}{\partial x} - X\frac{\partial R}{\partial U}\right) = 0,$$

tandis que la condition d'intégrabilité serait

$$(15)\qquad JT\left(\frac{\partial R}{\partial x} - X\frac{\partial R}{\partial U}\right) - JXR\frac{\partial T}{\partial U} = -\frac{\partial X}{\partial S} - JTR\frac{\partial X}{\partial U}.$$

Ces équations (14′) et (15) ne sont point incompatibles, mais elles sont distinctes. Elles restent même distinctes quand on choisit la solution la plus simple de (14′), à savoir $R = \varphi(S)$ ou, ce qui revient au même, $R = 1$, ce qui réduit la condition d'intégrabilité (15) à

$$J\frac{\partial \log T}{\partial U} = \frac{\partial \log X}{\partial S} + J\frac{\partial \log X}{\partial U}$$

ou

$$T = \frac{X}{J}e^{\int \frac{\partial \log X}{\partial S}dU},$$

qui n'est pas satisfaite par les solides à déformations permanentes.

Il importe de remarquer que, si l'existence de l'entropie

$$R = \varphi(S)$$

n'est pas incompatible avec les déformations permanentes, elle n'est plus une conséquence nécessaire de l'axiome de Clausius; il en est de même du potentiel thermodynamique pour les transformations isothermes.

Toutes les propositions de la thermodynamique des fluides doivent leur forme particulière à la possibilité d'intégrer la première équation (13) et d'exprimer toutes les fonctions au moyen de deux variables indépendantes seulement.

21. Un cas particulier très simple suffit à rendre compte, au moins qualitativement, des principaux phénomènes : limite de déformation permanente par la répétition des cycles identiques; variations de cette déformation avec le cycle décrit; dans le cas des oscillations lentes d'amplitude un peu grande, amortissement des oscillations des solides, état d'aise pour des oscillations d'amplitude et de période données. En tenant compte en outre de la difficulté des échanges de chaleur avec l'extérieur et des tensions élastiques énormes nécessairement accompagnées de déformation permanente, causées par la production brusque de températures

très inégales en divers points d'un solide, tous les phénomènes de *trempe* peuvent être rattachés à la même théorie. Enfin il me paraît probable que les phénomènes d'élasticité résiduelle (*elastische Nachwirchung*), pour lesquels on a cru nécessaire jusqu'ici de faire intervenir le temps directement comme variable indépendante, peuvent, en grande partie, être expliqués par les déformations dues à la répétition quotidienne de cycles très peu différents dus aux variations diurnes des éléments météorologiques, principalement de la température ; tel serait le cas pour le déplacement lent du zéro des thermomètres. C'est du moins ce que semblent indiquer des expériences en cours d'exécution, dont j'espère pouvoir rendre compte dans quelques mois.

SUR L'INTENSITÉ ABSOLUE DE LA PESANTEUR;

PAR M. LE COMMANDANT DEFFORGES.

(2e article) (1).

II. — PENDULE RÉVERSIBLE DE REPSOLD.

Les pendules réversibles construits par Repsold sont de deux types. Les uns ont une durée d'oscillation voisine de 1^s, les autres ont une durée voisine de $0^s,75$. Ils ont donc, soit 1^m environ, soit $0^m,56$ environ de longueur entre les arêtes des couteaux. Les divers appareils existant diffèrent par quelques détails de construction peu importants. Au fond, ils sont tous très semblables.

Je décrirai ici rapidement l'appareil construit en 1880 pour le service géographique de l'armée française. Les constructeurs ont réalisé dans ce pendule quelques perfectionnements.

L'instrument se compose (*fig.* 5) d'un support métallique démontable et transportable, en forme de trépied, sur lequel oscille un pendule réversible symétrique muni de deux couteaux échangeables.

Un comparateur à microscopes, mobile autour d'un axe vertical, permet de mesurer la distance des arêtes, le pendule restant suspendu, et de la comparer aux traits d'un étalon voisin du pendule. Le comparateur et l'étalon sont portés par le trépied.

---

(1) *Voir* p. 239 de ce volume.

Un appareil spécial sert à mesurer la distance du centre de gravité aux arêtes des deux couteaux.

1° *Le pendule.* — Le pendule se compose d'une tige cylindrique

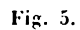


Fig. 5.

creuse de $0^m,04$ de diamètre extérieur et d'environ $0^m,002$ d'épaisseur. Aux deux extrémités de la tige sont fixés deux disques circu-

laires de $0^m,03$ d'épaisseur et de $0^m,08$ de diamètre. La tige est perpendiculaire aux plans des disques.

L'un des disques est plein et l'autre creux et parfaitement étanche. C'est cette différence de poids des deux disques qui éloigne le centre de gravité du centre de figure et rend h et h' inégaux.

En dehors des disques, la tige du pendule porte à ses deux extrémités deux pointes formées d'un court cylindre de $0^m,006$ de diamètre et $0^m,015$ de longueur, terminé par un cône assez aplati. Tout le pendule est exactement tourné et centré sur ces pointes, qui peuvent servir, par conséquent, à sa vérification.

Les montures du couteau sont soudées à la tige. Elles sont d'une forme particulière assez compliquée, motivée par le mode de suspension du pendule sur son support. Les couteaux reposent sur leur monture par l'extrémité de leur face inférieure. Ils s'appuient sur deux surfaces planes venues au tour et parfaitement perpendiculaires à l'axe du pendule. Deux étriers munis d'une vis de pression les maintiennent pressés sur leurs surfaces d'appui.

Les couteaux sont en agate, de $0^m,06$ de longueur. Ils présentent la forme d'un prisme horizontal dont les deux arêtes auraient été tronquées. Les plans de troncature sont inclinés à 45° sur chacune des faces du prisme et se rencontrent par conséquent sous un angle de 90°. L'arête est formée par deux biseaux légèrement inclinés sur les plans de troncature.

Le prisme n'est ainsi tronqué que sur les quatre centimètres de sa partie médiane. Les deux extrémités conservent, sur une longueur d'environ $0^m,01$, la forme prismatique.

Ce sont ces prismes terminaux qui sont engagés dans l'étrier de la monture et qui servent à fixer les couteaux solidement au pendule. En desserrant les vis de pression des étriers, les couteaux peuvent être retirés de leur monture. Comme ils sont aussi identiques que possible, ils peuvent être échangés et retournés bout pour bout.

L'agate des couteaux a reçu le degré de poli le plus élevé, celui qu'on appelle le *poli spéculaire*.

Les couteaux reposent, comme on le verra tout à l'heure, sur un seul plan d'agate porté par une sorte de potence fixée au trépied. La tige du pendule est évidée pour laisser passer cette po-

tence. Elle se trouve ainsi très affaiblie, ce qui est un assez grave défaut.

Le pendule, comme le demande la théorie de la réversion, est absolument symétrique par rapport à un plan perpendiculaire à son axe de figure en son milieu.

2° *Le support.* — C'est une sorte de trépied démontable, formé d'une platine inférieure en bronze, assez lourde, munie de trois vis calantes reposant sur des galets.

Sur cette platine sont fixées, à l'aide d'écrous, trois tiges creuses inclinées qui convergent à leur extrémité supérieure et supportent une platine supérieure en bronze dans laquelle elles sont engagées et maintenues par des écrous.

La platine supérieure porte la potence, surmontée d'un plan d'agate serti dans le métal et sur lequel repose l'arête du couteau pendant les oscillations. Un système de V mobiles à l'aide d'un levier et d'une vis de rappel reçoit le pendule et sert à l'élever et à l'abaisser sans secousse.

Le plan d'agate a environ $0^m,01$ de largeur et $0^m,04$ de longueur à sa surface supérieure, qui est parfaitement travaillée et polie.

Une entaille cylindrique l'interrompt dans son milieu, qui est évidé pour laisser passer la lumière et laisser apercevoir l'arête dans le champ du microscope supérieur du cathétomètre pendant la mesure de la longueur. L'arête du couteau, qui a $0^m,04$, ne repose donc sur le plan que sur $3^{cm},5$ environ; le demi-centimètre du milieu est libre.

La platine inférieure du support porte un arc divisé en degrés dont le bord est voisin de la pointe inférieure du pendule et qui sert à mesurer l'amplitude de l'oscillation. A cet arc est fixée une pince mobile à charnière qui peut être abaissée ou relevée à volonté. Cette pince permet de saisir la queue inférieure du pendule entre un butoir à ressort et une vis de rappel et de l'immobiliser pendant le réglage de l'appareil et la mesure de la longueur.

3° *Le comparateur.* — Les deux platines de support soutiennent le comparateur et son étalon.

Le comparateur est formé d'une colonne creuse qui repose par son extrémité inférieure, en pointe, dans une crapaudine fixée à

la platine inférieure, et qui est saisie à sa partie supérieure par un collier dépendant de la platine supérieure. La crapaudine est mobile, par le jeu de vis spéciales, dans deux sens horizontaux perpendiculaires et dans le sens vertical. Le collier supérieur est fixe.

Les mouvements de la crapaudine permettent, à l'aide d'un niveau placé sur la colonne, de la rendre verticale et de l'amener, avec les microscopes qu'elle porte, à la hauteur convenable.

Les deux microscopes à micromètre sont montés sur la colonne de manière à pouvoir, à l'aide d'un niveau spécial placé sur leur tube, être rendus perpendiculaires à l'axe du comparateur. Le microscope supérieur peut, en outre, être élevé ou abaissé tout en restant parallèle à lui-même. Ce mouvement spécial permet de régler à volonté la distance comprise entre les axes optiques des deux microscopes.

Le tour de vis des micromètres est très voisin de $\frac{1}{10}$ de millimètre, le tambour est divisé en 100 parties qui correspondent chacune à environ un micron.

Un peigne à cinq dents sert à compter les tours. Le châssis mobile des micromètres porte une double paire de fils dont la distance, dans chaque paire, est calculée de façon qu'ils encadrent convenablement les divisions de l'étalon.

Les deux paires de fils sont à une distance de deux tours et demi de la vis. En employant alternativement pour la mesure l'une et l'autre paire de fils, et prenant la moyenne des nombres obtenus avec l'une et l'autre, on élimine en très grande partie l'erreur périodique de la vis; cette erreur est d'ailleurs peu sensible.

4° *L'étalon.* — Il est formé d'un tube de laiton étiré creux, pareil à celui qui forme la tige du pendule, et pris dans le même tube qu'elle, afin que les dilatations de l'étalon et du pendule soient comparables. Aux deux extrémités du tube, la moitié antérieure du cylindre creux est enlevée par deux sections faites par deux plans passant, l'un par l'axe du cylindre, l'autre perpendiculaire au premier et à cet axe.

Aux portions hémicylindriques restantes du tube sont fixées par des vis et soudées à l'argent (¹) deux pièces en cuivre portant une

(¹) Les étalons des appareils sortis des ateliers de Repsold sont simplement

lame d'argent dont la surface polie est contenue dans le plan de la section verticale du tube et dont une des arêtes coïncide avec l'axe du cylindre.

L'une des lames ne porte que trois traits, distants de $\frac{1}{10}$ de millimètre. Le trait milieu est marqué o et sert d'origine à la division. La seconde lame porte une division en dixièmes de millimètre de 558^{mm} à 560^{mm}.

L'étalon renferme, dans l'intérieur du tube, un thermomètre métallique formé d'un cylindre de zinc et d'un cylindre de laiton, concentriques entre eux et avec l'étalon, soudés l'un à l'autre et portant un index divisé qui se meut librement, par l'effet des dilatations accumulées des deux cylindres, tout contre le groupe de trois traits portés par la lame du zéro.

L'étalon, comme le comparateur, est porté par une crapaudine fixée à la platine inférieure et munie de trois mouvements, deux horizontaux, un vertical; il est fixé, par sa partie supérieure, à la platine supérieure du support à l'aide d'un collier. Ce collier, par le jeu de vis spéciales, peut être déplacé de façon à éloigner ou rapprocher l'étalon du comparateur pour la mise au point. Un niveau spécial s'ajuste sur la tête de l'étalon et sert à rendre son axe vertical.

Le pointé des traits de l'étalon se fait en les encadrant entre les deux fils de l'une ou l'autre des deux paires. Le pointé de l'arête du couteau s'effectue en plaçant la génératrice terminale à égale distance des deux fils. Il faut ainsi apprécier l'égalité de deux bandes, l'une lumineuse, l'autre presque obscure. Il y a, de ce chef, une équation personnelle assez notable dans le pointé, qui nuit à la précision de la mesure et *se double* dans le résultat.

5° *Appareil pour la détermination du centre de gravité.* — Il se compose essentiellement d'un double tronc de cône en acier, mobile à l'aide d'une vis de rappel, d'un mouvement très lent, autour de l'axe commun des deux cônes. Ces deux troncs de cône sont en contact par leur petite base et forment une sorte de gorge mobile sur laquelle le pendule peut être placé en équilibre. Dans la position d'équilibre, le centre de gravité du pendule et l'axe

ajustés à l'aide de vis. Trouvant cet ajustage insuffisant, j'ai fait souder à l'argent les diverses pièces de l'étalon de l'appareil du service géographique.

du double tronc de cône sont dans un même plan vertical.

La monture du tronc de cône porte un vernier au $\frac{1}{100}$ de millimètre sous lequel glisse une règle divisée. Lorsque le pendule est en équilibre sur les troncs de cône, la règle est amenée au contact d'un des couteaux. Le contact s'effectue à l'aide d'un levier de contact extrêmement sensible. Ce contact obtenu, on fait la lecture de la règle et du vernier. On retourne alors le pendule sur les troncs de cône, on le met en équilibre et l'on amène la règle, en la faisant glisser sous le vernier, à être en contact avec le second couteau. On fait de nouveau la lecture. La différence des lectures donne évidemment la différence des distances du centre de gravité aux deux couteaux, $h - h'$. On connaît, par la mesure directe, $h + h'$. Il est facile d'avoir, dès lors, h et h'. Dans le pendule de Repsold $\frac{h}{h'} = 2$ environ.

L'opération de la mise en équilibre du pendule, au point de vue pratique, est un peu délicate. Avec un peu d'habitude, on arrive à des résultats très satisfaisants. La précision du $\frac{1}{100}$ de millimètre, donnée à la lecture par l'appareil, est, du reste, tout à fait superflue. Le $\frac{1}{10}$ de millimètre suffit largement dans tous les cas, et n'est pas laborieux à obtenir.

Tout l'appareil peut être démonté par pièces et transporté aisément, emballé dans deux boîtes de dimensions assez restreintes. Il est très portatif. A chaque station, le trépied, monté, doit être placé solidement sur un pilier maçonné. Le réglage de l'appareil se fait aisément. Le plan de suspension est d'abord nivelé. Puis, le pendule reposant librement sur le plan de suspension et étant immobile, le cathétomètre est rendu vertical, ses microscopes sont mis au point sur les arêtes des couteaux et leurs axes optiques sont amenés au parallélisme.

Le cathétomètre est ensuite pointé sur l'étalon qui est amené à son tour au point des microscopes et est rendu vertical.

Les observations de la durée peuvent être faites, soit par la méthode des coïncidences, soit par la méthode des passages. Cette dernière méthode a été très en honneur dans les vingt dernières années. Elle est cependant sujette à de très sérieuses critiques, mais elle est plus facile à installer.

Les mesures de la durée et de la longueur se font dans les diverses combinaisons obtenues en échangeant entre eux et retour-

nant dans leur monture les deux couteaux. Elles sont faites successivement dans les deux positions possibles du centre de gravité, et les oscillations, dans chaque série, doivent commencer et finir à la même amplitude ([1]).

De tels pendules ont été construits par Repsold pour la Prusse, l'Autriche, l'Italie, l'Espagne, les États-Unis, la Russie et la France. Ils ont servi à de très nombreuses mesures de la gravité.

III. — Mouvement du support. Méthode d'observation propre a en éliminer l'action troublante sur la durée d'oscillation.

Très transportable, facile à installer et à mettre en expérience, le pendule de Repsold, quelque séduisant qu'il paraisse à première vue, présente des inconvénients graves.

Le pendule est trop faible dans sa construction et est exposé à des flexions ou déformations dangereuses. Il est trop léger, et l'amplitude s'éteint trop vite, du fait de la résistance du milieu. Les séries d'oscillations n'embrassent donc qu'une durée assez restreinte, variant de quarante minutes à une heure vingt minutes, intervalle de temps insuffisant pour réduire, autant qu'il est nécessaire, les incertitudes et les erreurs provenant, dans la mesure de la durée de l'oscillation, des variations de marche de l'horloge de comparaison et des erreurs de l'observation, soit des passages, soit des coïncidences.

Mais le défaut le plus sérieux de l'appareil de Repsold est le peu de stabilité du support.

Le pendule en mouvement entraîne avec lui le trépied, trop flexible, qui oscille avec lui synchroniquement.

Cette action du pendule sur le support a été d'abord soupçonnée par feu le général Baeyer. M. Albrecht, ayant mesuré g à Berlin à l'aide d'un appareil de Repsold, avait trouvé une valeur notablement plus faible que le nombre de Bessel, sans pouvoir s'expliquer la raison de la divergence constatée entre les résultats des deux mesures. Le général Baeyer pensa que le support était trop faible et la faveur avec laquelle avait d'abord été accueilli le pendule de Repsold en fut momentanément diminuée.

([1]) Cette règle essentielle a été malheureusement trop fréquemment négligée dans les observations étrangères.

M. Peirce, du Coast Survey, mit le mouvement synchrone du trépied en évidence en 1875, à Paris, et calcula, en même temps que M. l'ingénieur suisse Cellérier, l'influence de ce mouvement sur la durée de l'oscillation.

Ils arrivent tous deux, par des analyses un peu différentes, à la formule

$$dl = \frac{p\varepsilon h}{l},$$

c'est-à-dire que la longueur du pendule synchrone est accrue par l'entraînement du support.

p est le poids du pendule, ε est le coefficient d'élasticité ou de flexion du support. C'est le rapport $\frac{\sigma}{F}$ du déplacement σ du point de suspension à l'effort F qui le produit.

MM. Peirce et Cellérier, dans leur analyse, sont partis du principe fondamental de la théorie de l'élasticité. *Les petits déplacements du support, considéré comme un solide élastique, sont proportionnels aux forces qui les produisent.*

Ils n'ont introduit dans le calcul ni la masse du support, ni la phase inévitable des deux mouvements oscillatoires, supposant que le support obéit instantanément, sans retard et sans période d'oscillation propre, à l'effort du pendule en mouvement.

Dans de telles conditions, en supposant les oscillations très petites, la formule ci-dessus se déduit aisément de considérations très simples.

Le déplacement infiniment petit $OO' = d\sigma$ du support, pendant le temps dt, est en effet, d'après le principe fondamental de la théorie de l'élasticité, proportionnel à l'effort

$$p\frac{h}{l}\sin\theta\cos\theta,$$

exercé par le pendule sur le support au point de suspension, tangentiellement à la direction du déplacement.

Si les oscillations sont très petites, le déplacement sera, aux termes du troisième ordre près,

$$d\sigma = p\varepsilon\frac{h}{l}\,d\theta.$$

Le déplacement correspondant $GG' = ds$ du centre de gravité

est, dans le temps dt,

$$h\,d\theta,$$

avec la même approximation.

Le rapport

$$\frac{d\sigma}{ds} = \frac{p\varepsilon}{l}$$

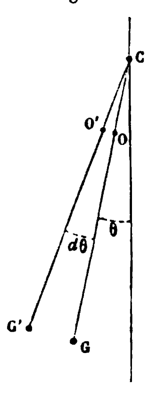
des deux déplacements est constant et indépendant de θ.

La droite G′O′ passe donc par un point fixe C situé au-dessus du plan de suspension à une distance

$$p\varepsilon\frac{h}{l},$$

et le point C est, pendant toute la durée du mouvement, le centre instantané de rotation du pendule qui oscille réellement autour du point C, comme si sa longueur théorique était accrue de la quantité OC.

Fig. 6.



D'après ce qui précède, les durées d'oscillation d'un pendule réversible autour de chacun de ses couteaux seront, en ayant égard seulement à l'entraînement du support,

$$T^2 = \frac{\pi^2}{g}\lambda\left(1 + \frac{p\varepsilon h}{h^2}\right),$$
$$T'^2 = \frac{\pi^2}{g}\lambda\left(1 + \frac{p\varepsilon h'}{h^2}\right),$$

et la durée théorique d'oscillation du pendule aura pour ex-

pression

$$\tau^2 = \frac{\pi^2}{g}(\lambda + p\varepsilon).$$

L'influence de cette cause d'erreur sur la longueur du pendule à secondes sera donc

$$dL = p\varepsilon \frac{L}{\lambda}.$$

M. Plantamour (¹) à Genève et à Berlin, M. Peirce (²) à Hoboken ont étudié expérimentalement et presque simultanément, dans les plus grands détails et à l'aide de méthodes de mesure différentes, l'influence du mouvement du support sur la durée d'oscillation du pendule.

M. Plantamour distingue deux coefficients d'élasticité, le *coefficient statique,* obtenu par l'expérience statique en mesurant le déplacement très petit produit par un effort connu appliqué horizontalement au support au point de suspension du pendule, et le *coefficient dynamique,* donné par l'*expérience dynamique,* laquelle consiste à mesurer les déplacements du support pendant les oscillations même sous l'effort du pendule en mouvement, effort facile à calculer. Il constate que les deux coefficients diffèrent l'un de l'autre d'environ $\frac{1}{8}$. Il hésite sur la question de savoir quel est celui qu'il convient d'introduire dans la formule de correction.

M. Peirce, tout en constatant expérimentalement une légère différence entre les deux coefficients, pense qu'elle tient à un défaut d'élasticité du support, affirme que, dans un support parfait, cette différence doit être nulle et préfère le coefficient dynamique comme le plus propre à la formule de correction.

En présence de cette divergence de résultats et d'opinions, il était permis d'hésiter et de conserver quelques doutes, d'autant que la correction à appliquer à la longueur du pendule à secondes est assez considérable pour qu'on ne puisse négliger le $\frac{1}{8}$ de sa valeur.

(¹) *Recherches expérimentales sur le mouvement simultané d'un pendule et de ses supports.* Genève; 1878.

(²) *Coast Survey Report.* Washington, D. C.; 1876.

Il m'a donc paru opportun de reprendre la question par l'expérience, en employant une méthode de mesure autant que possible irréprochable et affranchie de toutes causes d'erreur systématique, telles que : temps mort de vis micrométriques, jeux d'axes de rotation ou de pivots, etc. Les déplacements à mesurer dans l'expérience dynamique sont en effet si petits que la moindre incertitude dans les mesures fausse ou masque irrémédiablement les résultats.

J'ai appliqué, dès 1883, sur l'excellent conseil de M. Cornu, à la mesure des petits déplacements du support, pendant le mouvement du pendule, les mouvements des franges d'interférence produites entre deux glaces parallèles par la lumière deux fois réfléchie de l'alcool salé.

L'une des glaces est portée par le support, à hauteur du point sur lequel agit le pendule; elle se meut avec le support. La seconde glace est fixe et portée par un support indépendant aussi ferme que possible. Les franges étant établies, tout déplacement de la glace mobile se traduit par un déplacement correspondant des franges qui avancent ou reculent. Le déplacement des franges est observé dans une lunette grossissante par rapport à un fil fixe placé dans le plan focal de l'objectif ou par rapport à des repères marqués sur l'une des deux glaces.

Avec ce procédé purement optique, il est clair que le déplacement des franges représente fidèlement et sans erreur systématique le déplacement de la glace mobile et par conséquent du support auquel elle est fixée. Il reste à voir quelle précision le procédé comporte.

Si l'on désigne par σ la demi-excursion du support ou son écart en dehors de sa position d'équilibre, 2σ sera le déplacement de la glace mobile pendant l'oscillation, 4σ sera la variation correspondante de la différence de marche des rayons qui interfèrent. Un déplacement d'une frange entière ou la substitution d'une frange à la précédente ou à la suivante répondant à une variation de $0^{\mu},59$ dans la différence de marche, on voit qu'un déplacement d'une frange représente une demi-excursion ou un écart du support en dehors de sa position d'équilibre de

$$\sigma = 0^{\mu},15 \text{ environ.}$$

L'appréciation de $\frac{1}{15}$ d'une frange entière ou de $\frac{1}{7}$ d'un intervalle blanc ou noir se fait à vue sans difficulté. Ce procédé de mesure permet donc d'évaluer à vue et de mesurer les écarts du support en dehors de sa position d'équilibre jusqu'au $\frac{1}{100}$ de micron. Cette précision ne peut, croyons-nous, être atteinte par aucune autre méthode.

Le même appareil peut être employé dans l'expérience statique, mais il n'est pas indispensable. Les déplacements à mesurer, dans ce genre d'expériences, sont en effet assez considérables et peuvent être mesurés au microscope avec toute la précision désirable, les efforts appliqués au support étant généralement assez grands.

Le pendule soumis à l'expérience est un pendule de Repsold, acquis par le service géographique en 1880. Le support de ce pendule, grâce à une disposition spéciale du trépied, est beaucoup plus stable que les autres supports construits par Repsold avant cette époque. Son coefficient statique est en effet

$$\varepsilon = 0,000008.$$

La correction correspondante sur la longueur du pendule à secondes n'est que

$$dL = 0^{m},000029\ (^{1}).$$

Dans ces expériences, j'ai rendu l'élasticité de ce support variable en le supportant sur des galets spéciaux formés de lames élastiques. En faisant varier la longueur de ces lames, j'ai pu opérer à Paris, avec les coefficients statiques suivants :

$$\varepsilon_1 = 0,000008,$$
$$\varepsilon_2 = 0,000211,$$
$$\varepsilon_3 = 0,000643.$$

Les coefficients dynamiques, mesurés pendant le mouvement à

(1) Ce coefficient et la correction correspondante sont très faibles comparativement à ceux de MM. Peirce et Plantamour.

Peirce (Hoboken)........	$\varepsilon = 0,000034$	$dL = 0^{m},000217$
Plantamour (Genève).....	$\varepsilon = 0,000032$	$dL = 0,000172$
» (Berlin)......	$\varepsilon = 0.000025$	$dL = 0,000136$

l'aide des franges d'interférence, ont été trouvés égaux à

$$\varepsilon'_1 = 0,000007,$$
$$\varepsilon'_2 = 0,000196,$$
$$\varepsilon'_3 = 0,000593.$$

Les différences sont

$$\varepsilon_1 - \varepsilon'_1 = 0,000001 = \frac{\varepsilon_1}{8},$$

$$\varepsilon_2 - \varepsilon'_2 = 0,000015 = \frac{\varepsilon_2}{14},$$

$$\varepsilon_3 - \varepsilon'_3 = 0,000050 = \frac{\varepsilon_3}{13}.$$

Les durées d'oscillation du pendule, dans ces divers états d'élasticité du support, corrigées de l'amplitude, de la marche de l'horloge de comparaison et ramenées à 17°, sont

Paris. — *Poids lourd en haut.*

	1884.	Oscillations.		
$\varepsilon_1 = 0,000008$....	1er mars	1500	0,752276	0,752277
	7 »	3100	0,752278	
$\varepsilon_2 = 0,000211$....	1er »	1700	0,752376	0,752374
	7 »	3400	0,752373	
$\varepsilon_3 = 0,000643$....	7 »	2300	0,752569	0,752569

Poids lourd en bas.

$\varepsilon_1 = 0,000008$....	1er »	1600	0,752271	0,752268
	7 »	4600	0,752266	
$\varepsilon_2 = 0,000211$....	1er »	1900	0,752451	0,752449
	7 »	5600	0,752447	
$\varepsilon_3 = 0,000643$....	7 »	3600	0,752856	0,752856

La comparaison des variations de la durée d'oscillation correspondant aux variations du coefficient d'élasticité donne, entre les variations de durée observées et les variations de durée calculées à l'aide des coefficients statiques et dynamiques, les différences suivantes :

Variation observée.	Variation calculée. Statique.	Δ.	Dynamique.	Δ.
Poids lourd en haut.				
0,000097........	0,000092	+5	0,000086	+11
0,000292........	0,000294	−2	0,000271	+21
Poids lourd en bas.				
0,000181........	0,000184	−3	0,000171	+10
0,000588........	0,000588	0	0,000542	+46

L'examen des Δ ne laisse aucun doute : c'est le coefficient statique qu'il convient d'employer pour la formule de correction; avec ce coefficient, la formule représente très exactement la réalité. Si, au contraire, la correction est calculée avec le coefficient dynamique, la différence entre l'observation et le calcul va croissant avec l'élasticité.

J'aurais pu m'en tenir là et considérer la question comme résolue. J'ai cru devoir multiplier les expériences et, rejetant les grandes élasticités comme hors de la pratique habituelle, j'ai opéré, à la station élevée et particulièrement tranquille du pic du Midi de Bigorre, avec les élasticités statiques suivantes :

$$\varepsilon_1 = 0,0000080,$$
$$\varepsilon_2 = 0,0000129,$$
$$\varepsilon_3 = 0,0000290,$$
$$\varepsilon_4 = 0,0000725.$$

Les coefficients dynamiques ont été trouvés égaux à

$$\varepsilon'_1 = 0,0000069,$$
$$\varepsilon'_2 = 0,0000117,$$
$$\varepsilon'_3 = 0,0000250,$$
$$\varepsilon'_4 = 0,0000642,$$

par de nombreuses expériences faites avec l'appareil à franges à des amplitudes différentes.

Les différences entre les coefficients statiques et dynamiques

ont été trouvées égales à

$$\varepsilon_1 - \varepsilon'_1 = +0,0000011 \pm 0,0000002 = \frac{\varepsilon_1}{7},$$

$$\varepsilon_2 - \varepsilon'_2 = +0,0000012 \pm 0,0000002 = \frac{\varepsilon_2}{11},$$

$$\varepsilon_3 - \varepsilon'_3 = +0,0000040 \pm 0,0000004 = \frac{\varepsilon_3}{7},$$

$$\varepsilon_4 - \varepsilon'_4 = +0,0000083 \pm 0,0000003 = \frac{\varepsilon_4}{9}.$$

La moyenne des différences est donc environ $\frac{1}{8}$, pour des élasticités ne dépassant pas les valeurs pratiques.

On retrouve, dans les variations de la durée observées et calculées au pic du Midi, la différence mise en évidence à Paris entre la correction statique et la correction dynamique respectivement comparées à la correction fournie par l'observation.

On doit donc conclure :

1° Il y a, entre les mesures dynamiques et les mesures statiques du coefficient d'élasticité d'un support, une différence bien accusée qui, aux petites et moyennes élasticités, atteint le $\frac{1}{8}$ de la valeur de ε; aux grandes élasticités, la différence est plus faible et n'atteint guère que le $\frac{1}{14}$ de la valeur du coefficient.

2° La formule de correction de Peirce et Cellérier convient parfaitement à la pratique et représente exactement la variation de la durée causée par l'ébranlement du support, à la condition que l'on n'y introduise pas d'autre coefficient que le coefficient statique.

Il resterait à expliquer pourquoi le coefficient dynamique est plus faible que l'autre. Cela provient très vraisemblablement d'un effet de la superposition de deux mouvements oscillatoires, le trépied pouvant être considéré comme *synchronisé* par l'action du pendule en mouvement.

C'est une question digne d'étude. Quoi qu'il en soit, ces faits constatés, j ai pensé que, pour lever tous les doutes et désarmer la critique, il y avait lieu de construire des supports beaucoup plus solides et de rechercher si, par une disposition spéciale des appareils et des observations, il ne serait pas possible d'éliminer l'action du support.

Voici la méthode qui m'a paru propre à réaliser cette élimination :

Que l'on considère deux pendules réversibles de longueurs différentes, disposés pour recevoir les deux mêmes couteaux et pour osciller sur un même support d'élasticité ε.

Soient

λ_1, λ_2 les longueurs des deux pendules, mesurées entre les arêtes des couteaux ;

$h_1\,h'_1$, $h_2\,h'_2$ les distances des centres de gravité des deux pendules aux arêtes des couteaux ;

ρ, ρ' les rayons de courbure des couteaux ;

$T_1\,T'_1$, $T_2\,T'_2$ les durées d'oscillation, poids lourd en bas et poids lourd en haut, des deux pendules oscillant sur les mêmes couteaux, semblablement disposés et dans les mêmes limites d'amplitude.

On a, entre ces quantités, l'intensité g de la pesanteur et le rapport π de la circonférence au diamètre, les relations

$$\frac{h_1 T_1^2 - h'_1 T_1'^2}{h_1 - h'_1} = \frac{\pi^2}{g}\lambda_1\left(1 + \frac{p_1\varepsilon}{\lambda_1} - \frac{\rho - \rho'}{h_1 - h'_1}\right),$$

$$\frac{h_2 T_2^2 - h'_2 T_2'^2}{h_2 - h'_2} = \frac{\pi^2}{g}\lambda_2\left(1 + \frac{p_2\varepsilon}{\lambda_2} - \frac{\rho - \rho'}{h_2 - h'_2}\right).$$

Retranchant membre à membre, il vient, en introduisant les durées théoriques τ_1^2 et τ_2^2, pour abréger l'écriture,

$$\tau_2^2 - \tau_1^2 = \frac{\pi^2}{g}(\lambda_2 - \lambda_1) + \frac{\pi^2}{g}\varepsilon(p_2 - p_1) + \frac{\pi^2}{g}(\rho - \rho')\left(\frac{\lambda_1}{h_1 - h'_1} - \frac{\lambda_2}{h_2 - h'_2}\right),$$

ou, en remplaçant λ_1 et λ_2 par $h_1 + h'_1$, $h_2 + h'_2$, quantités équivalentes,

$$\tau_2^2 - \tau_1^2 = \frac{\pi^2}{g}(\lambda_1 - \lambda_2) + \frac{\pi^2}{g}\varepsilon(p_2 - p_1) + \frac{\pi^2}{g}(\rho - \rho')\left(\frac{h_1 + h'_1}{h_1 - h'_1} - \frac{h_2 + h'_2}{h_2 - h'_2}\right).$$

Il faut et il suffit, pour que les deux derniers termes du deuxième membre soient nuls, que

$$p_1 = p_2,$$

$$\frac{h_1}{h'_1} = \frac{h_2}{h'_2}.$$

Donc on peut éliminer entièrement l'effet du support et celui du rayon de courbure des couteaux en faisant osciller, dans les mêmes limites d'amplitude, sur le même support et avec les mêmes couteaux, *deux pendules de même poids, de longueur différente et dont les centres de gravité sont semblablement disposés par rapport aux arêtes des couteaux.*

L'intensité de la pesanteur est alors donnée, sans correction aucune, par la formule très simple

$$\frac{\pi^2}{g}(\lambda_2-\lambda_1)=\frac{h(T_2^2-T_1^2)-h'(T_2'^2-T_1'^2)}{h-h'},$$

$\frac{h}{h'}$ représentant la valeur commune des deux rapports $\frac{h_1}{h'_1}$, $\frac{h_2}{h'_2}$.

L'élimination des deux causes d'erreur sus-énoncées, l'entraînement du support et la différence des rayons de courbure des couteaux, n'est pas le seul avantage de la méthode. Toutes les causes d'erreur systématique, et elles sont nombreuses, qui peuvent affecter la mesure de la longueur, disparaissent dans la différence $\lambda_2-\lambda_1$ des longueurs des deux pendules, qui entre seule dans la formule.

Ainsi, l'équation personnelle du pointé sur l'arête, qui se double dans la mesure de la longueur d'un pendule réversible à cause de l'opposition des arêtes des couteaux, disparaît dans la différence de $\lambda_2-\lambda_1$.

Ainsi, l'influence inconnue sur la longueur, pendant le mouvement, de l'écrasement du couteau s'élimine dans la différence $\lambda_2-\lambda_1$, *puisque les deux pendules, ayant même poids, doivent également déformer leurs couteaux s'ils oscillent dans les mêmes limites d'amplitude.* (*A suivre.*)

RECHERCHES SUR L'APPLICATION DU POUVOIR ROTATOIRE A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS FORMÉS PAR L'ACTION DES TUNGSTATES DE SOUDE ET DE POTASSE;

PAR M. D. GERNEZ.

J'ai fait connaître antérieurement ([1]) le changement considérable que produit sur le pouvoir rotatoire de certains composés actifs l'addition d'un grand nombre de substances inactives de fonctions chimiques diverses. L'examen optique des solutions des corps réagissants est particulièrement propre à l'étude des actions qui peuvent se produire, puisqu'il permet de suivre les phases qu'elles présentent et l'effet final obtenu sans leur faire subir aucune modification. De plus, pour les cas où le pouvoir rotatoire devient beaucoup plus grand, l'interprétation des phénomènes peut être relativement facile, puisque l'action propre de la partie non combinée de la substance active est une fraction très faible du pouvoir rotatoire observé. C'est ce qui arrive, comme je l'ai établi, pour les combinaisons formées avec l'acide tartrique et les molybdates de soude et d'ammoniaque. Nous allons montrer que l'étude du pouvoir rotatoire des solutions d'acide tartrique droit additionnées de quantités variables des tungstates neutres de soude et de potasse conduit à admettre de même l'existence, au sein du liquide, de combinaisons effectuées entre des nombres simples d'équivalents des substances réagissantes.

1° *Action du tungstate neutre de soude sur les solutions d'acide tartrique.* — Le tungstate de soude $NaOTuO^3, 2HO$ est un sel facile à purifier et très soluble dans l'eau. Il est donc possible de réaliser des expériences dans lesquelles on mettra en contact avec l'acide tartrique des quantités de ce sel variant depuis une fraction minime d'équivalent jusqu'à un nombre d'équivalents assez grand pour qu'on puisse suivre largement la marche du phénomène, les deux substances étant dissoutes dans un volume d'eau choisi de telle façon que les rotations aient la grandeur qui convient aux mesures précises.

([1]) *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 383, et t. VII, p. 110.

Dans chaque expérience, j'ai employé un poids constant, $1^{gr},250$, d'acide tartrique; j'y ai ajouté des poids de tungstate neutre de soude graduellement croissants et représentant depuis $\frac{1}{48}$ d'équivalent jusqu'à 17 équivalents de ce sel, avec la quantité d'eau nécessaire pour amener le volume total à 50^{cc}, mesuré à une température de 16°, qui fut maintenue uniforme dans toutes les expériences. Les solutions ont été observées dans un tube de $105^{mm},7$ de longueur et les mesures effectuées, par rapport à la lumière du sodium, avec le polarimètre à pénombres de M. Laurent.

La rotation produite par l'acide tartrique seul était de 0°22'. Les mesures effectuées sur 47 solutions ont donné les nombres compris dans le Tableau suivant :

Quantités de tungstate neutre de soude en grammes.	Équivalents de ce sel pour $1^{éq}$ d'acide tartrique.	Rotations observées.	Variations de la rotation pour des poids égaux de sel.
0,029........ ...	$\frac{1}{48}$	0°27'	0°20'
0,057............	$\frac{1}{24}$	0.33	0.24
0,115............	$\frac{1}{12}$	0.44	0.22
0,172............	$\frac{1,5}{12}$	0.53	0.18
0,229............	$\frac{2}{12}$	1. 4	0.22
0,344............	$\frac{3}{12}$	1.24	0.20
0,458.......... .	$\frac{4}{12}$	1.44	0.20
0,573............	$\frac{5}{12}$	2. 5	0.21
0,687.......	$\frac{6}{12}$	2.25	0.20
0,802....... . ..	$\frac{7}{12}$	2.45	0.20
0,917......... ..	$\frac{8}{12}$	3. 5	0.20
1,031......	$\frac{9}{12}$	3.25	0.20
1,146.......... .	$\frac{10}{12}$	3.43	0.18
1,259............	$\frac{11}{12}$	4. 0	0.17
1,375.	$\frac{12}{12}$	4.20	0.20
1,490............	$\frac{13}{12}$	4.37	0.17
1,604............	$\frac{14}{12}$	4.54	0.17
1,719............	$\frac{15}{12}$	5.10	0.16
1,833............	$\frac{16}{12}$	5.28	0.18
1,948..	$\frac{17}{12}$	5.45	0.17
2,063......... ...	$\frac{18}{12}$	6. 2	0.17
2,176............	$\frac{19}{12}$	6.17	0.15

Quantités de tungstate neutre de soude en grammes.	Équivalents de ce sel pour 1éq d'acide tartrique.	Rotations observées.	Variations de la rotation pour des poids égaux de sel.
		° ′	° ′
2,291	$\frac{20}{12}$	6.32	0.15
2,406	$\frac{21}{12}$	6.48	0.16
2,521	$\frac{22}{12}$	6.59	0.11
2,635	$\frac{23}{12}$	7. 9	0.10
2,750	$\frac{24}{12}$	7.20	0.11
2,865	$\frac{25}{12}$	7 18	— 2
2,979	$\frac{26}{12}$	7. 9	— 9
3,095	$\frac{27}{12}$	6.56	— 13
3,438	2,5	6.23	— 11
4,125	3	5.52	— 5
4,813	3,5	5.33	— 3
5,500	4	5.15	— 3
6,875	5	4.55	— 3
8,250	6	4.30	— 4
9,625	7	4.16	— 2
11,000	8	4. 4	— 2
12,375	9	3.49	— 2,5
13,750	10	3.42	— 1
15,125	11	3.35	— 1
16,500	12	3.25	— 1,6
17,875	13	3.16	— 1,5
19,250	14	3. 4	— 2
20,625	15	2.58	— 1
22,000	16	2.53	— 1
23,375	17	2.48	— 1

L'inspection de ces nombres conduit aux remarques suivantes : 1° les rotations croissent de quantités égales pour des additions de poids égaux de tungstate neutre de soude jusqu'à ce que ce poids égale 1 équivalent; 2° elles continuent à croître, mais de quantités qui diminuent insensiblement jusqu'à ce que la quantité de sel ajoutée représente 2 équivalents; la rotation atteint alors une valeur maxima; 3° à partir de cette valeur, la rotation diminue régulièrement de quantités de plus en plus petites.

On peut donner de ces résultats l'interprétation suivante : les petites quantités de tungstate de soude ajoutées d'abord à l'acide tartrique se combineraient en totalité avec lui pour donner un

composé à équivalents égaux, de pouvoir rotatoire beaucoup plus grand que celui de l'acide, et il en serait ainsi jusqu'à ce que la quantité du sel ajouté fût un équivalent. Pour des quantités plus grandes, le composé se transformerait en un autre formé de 1 équivalent d'acide tartrique et de 2 équivalents de tungstate neutre de soude, composé représenté par la formule

$$C^8H^6O^{12} + 2(NaOTuO^3)$$

et dont la formation complète correspondrait à la rotation maxima observée, laquelle est 22 fois plus grande que celle que produirait l'acide tartrique qu'elle contient. Ce composé se dissocierait peu à peu pour des additions successives de sel.

2° *Action du tungstate neutre de potasse sur les solutions d'acide tartrique.* — En ajoutant à une solution d'acide tartrique des quantités de tungstate de potasse croissant depuis $\frac{1}{48}$ d'équivalent jusqu'à $4^{éq},5$, j'ai obtenu les résultats contenus dans le Tableau suivant et qui représentent les observations faites sur 35 solutions :

Quantités de tungstate neutre de potasse en grammes.	Équivalents de ce sel pour $1^{éq}$ d'acide tartrique.	Rotations observées.	Variations de la rotation pour des poids égaux de sel.
0,028	$\frac{1}{48}$	0°.28′	24′
0,057	$\frac{1}{24}$	0.33	20
0,113	$\frac{1}{12}$	0.45	24
0,226	$\frac{2}{12}$	1. 6	21
0,340	$\frac{3}{12}$	1.28	22
0,453	$\frac{4}{12}$	1.50	22
0,566	$\frac{5}{12}$	2.11	21
0,679	$\frac{6}{12}$	2.31	20
0,792	$\frac{7}{12}$	2.49	18
0,906	$\frac{8}{12}$	3. 9	20
1,019	$\frac{9}{12}$	3.30	21
1,132	$\frac{10}{11}$	3.46	16
1,245	$\frac{11}{12}$	4. 7	21
1,358	$\frac{12}{12} = 1^{éq}$	4.28	21
1,472	$\frac{13}{12}$	4.48	20

Quantités de tungstate neutre de potasse en grammes.	Équivalents de ce sel pour $1^{\text{éq}}$ d'acide tartrique.	Rotations observées.	Variations de la rotation pour des poids égaux de sel.
		° '	'
1,595	$\frac{14}{12}$	5.11	23
1,708............	$\frac{15}{12}$	5.33.	22
1,821	$\frac{16}{12}$	5.54	21
1,934............	$\frac{17}{12}$	6.16	22
2,048............	$\frac{18}{12}$	6.40	24
2,161	$\frac{19}{12}$	7. 4	24
2,274	$\frac{20}{12}$	7.26	22
2,387	$\frac{21}{12}$	7.48	22
2,500	$\frac{22}{12}$	8. 8	20
2,613	$\frac{23}{12}$	8.28	20
2,727............	$\frac{24}{12} = 2^{\text{éq}}$	8.38	10
2,840............	$\frac{25}{12}$	8.38	0
2,953............	$\frac{26}{12}$	8.24	−14
3,066...	$\frac{27}{12}$	8. 4	−20
3,406............	$\frac{30}{12} = 2^{\text{éq}},5$	7. 8	−17
3,745............	$\frac{33}{12} = 2^{\text{éq}},75$	6.43	− 8
4,085............	$3^{\text{éq}}$	6.23	− 6
4,764	$3^{\text{éq}},5$	5.48	− 6
5,443	$4^{\text{éq}}$	5.34	− 2
6,122	$4^{\text{éq}},5$	5.34	0

L'examen de ces nombres montre très nettement : 1° que l'addition de quantités égales de tungstate de potasse augmente de quantités égales la rotation de la solution tartrique jusqu'à ce que l'on ait ajouté 2 équivalents de tungstate de potasse à 1 équivalent d'acide : on observe alors une rotation maxima ; 2° pour des additions ultérieures, la rotation diminue régulièrement jusqu'aux limites où l'expérience a pu être portée.

On peut interpréter ces résultats de la manière suivante : le tungstate de potasse ajouté à l'acide tartrique formerait une combinaison représentée par la formule $C^8H^6O^{12}$, $2(KOTuO^3)$, qui correspond à la rotation maxima observée, laquelle est 23 fois plus grande que celle que produirait l'acide tartrique seul. Cette combinaison se dissocierait graduellement au sein du liquide pour des additions de sel de plus en plus grandes.

Il résulte de ces expériences que les tungstates de soude et de potasse forment avec l'acide tartrique des dissolutions au sein desquelles on peut caractériser nettement des combinaisons formées de 1 équivalent d'acide et de 2 équivalents du tungstate. L'étude des phénomènes de saturation de ces sels par l'acide tartrique a jadis conduit M. Lefort (1) à soupçonner l'existence de composés de ce genre qu'il essaya vainement de réaliser à l'état cristallisé.

APPLICATION DE L'ÉLECTROMÈTRE A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES (2);

PAR M. E. BOUTY.

Dans un Mémoire antérieur (3), j'ai montré comment on peut calculer la conductibilité d'un mélange d'électrolytes n'exerçant pas d'action chimique l'un sur l'autre. Ces calculs résolvent en principe le problème de l'application de l'électromètre à l'étude des réactions chimiques. En effet, puisqu'on sait trouver la conductibilité x dans l'hypothèse où il n'y a pas de réaction entre les corps mêlés, on n'aura qu'à mesurer la conductibilité réelle C du mélange pour s'assurer si la réaction se produit ou non. S'il y a une différence, même légère, entre C et x, c'est le signe certain d'une réaction dont l'intensité est d'ailleurs grossièrement proportionnelle à la différence $C - x$.

I. Dans le cas où les corps réagissants sont des sels neutres normaux, le calcul de x ne soulève aucune difficulté théorique. Il est d'ailleurs parfaitement loisible d'attribuer aux dissolutions qu'on veut faire réagir une même concentration moléculaire m, et alors on a simplement, en désignant par a et b les conductibilités des liqueurs séparées, par p et q les volumes de ces liqueurs em-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 109; 1876.

(2) Extrait d'un Mémoire plus étendu publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV, p. 74.

(3) *Voir* p. 311 de ce volume; *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV, p. 59.

ployés pour le mélange [1],

$$x = \frac{pa + qb}{p + q}. \tag{1}$$

Une première application de la formule (1) relative au mélange de deux sels neutres normaux, d'acide et de base différents, a été faite dans un Mémoire antérieur [2].

Une deuxième application se rapporte au cas où l'on mêle deux dissolutions de sels neutres normaux d'un même acide, susceptibles de former un sel double. Par exemple, le sulfate de potasse et le sulfate de zinc, dont la réaction a été établie antérieurement au point de vue purement qualitatif [3].

Si l'on veut aller plus loin et calculer la proportion y dans laquelle le sulfate double de potasse et de zinc existe dans la liqueur, on est arrêté par une première difficulté en apparence insurmontable : c'est qu'on ne connaît pas *expérimentalement* la conductibilité du sulfate double de potasse et de zinc, qui devrait intervenir dans le calcul. Cependant, il est possible d'obtenir une valeur approchée de y, par les considérations suivantes.

Un sel double, *en tant qu'il constitue une molécule électrolytique distincte,* doit conduire, à la limite, comme une seule molécule d'un sel simple. On peut donc admettre que

$$(KO, SO^3 + ZnO, SO^3)$$

à l'état de sel double aurait, à la limite, la même conductibilité que posséderait, à l'état de mélange, $\frac{KO, SO^3 + ZnO, SO^3}{2}$. Dans des liqueurs de concentration moyenne, par exemple pour $m = 1$, cette propriété ne doit plus être exacte en toute rigueur, mais on peut encore l'admettre à titre de première approximation. Cela posé, la liqueur formée par le mélange à volumes égaux de ZnO, SO^3 et de KO, SO^3 contient :

1° A l'état de mélange,

$$(1 - y)\left(\frac{ZnO, SO^3 + KO. SO^3}{2}\right),$$

représentant $1 - y$ molécules de sels séparés;

---

(1) *Voir* page 311 de ce Volume.

(2) *Journal de Physique,* 2e série, t. VI, p. 19.

(3) *Ibid.,* 2e série, t. VI, p. 18.

2° A l'état de combinaison,

$$y\left(\frac{ZnO, SO^3 + KO, SO^3}{2}\right),$$

représentant $\frac{y}{2}$ molécules de sel double qui conduisent comme $\frac{y}{2}$ molécules de sels séparés. En tout, le nombre des molécules est $1 - \frac{y}{2}$, et la conductibilité est celle de $1 - \frac{y}{2}$ molécules du mélange.

Au degré d'approximation d'un tel calcul, on peut faire abstraction de l'accroissement de conductibilité moléculaire résultant de la diminution de concentration $\left[\left(1 - \frac{y}{2}\right)\right.$ molécules par litre au lieu de 1 molécule$\left.\right]$, et alors il suffit d'exprimer que la conductibilité observée C est une fraction $1 - \frac{y}{2}$ de x,

$$C = \left(1 - \frac{y}{2}\right)y.$$

Dans le Tableau suivant, m représente le nombre d'équivalents de sel en grammes par litre de chacune des dissolutions mêlées à équivalents égaux, et l'on a pris pour unité la conductibilité du chlorure de potassium à m équivalents par litre :

m.	C.	x.	y.
1,0	0,4552	0,4886	0,136
0,5	0,5391	0,5107	0,105
0,2	0,5744	0,5897	0,052
0,1	0,6246	0,6357	0,035

Pour des valeurs de $m < 0,1$, et au degré de précision que comportent les expériences, x et C se confondent.

II. Dans le cas où les corps réagissants ne sont pas des sels neutres normaux, le calcul de x ne peut être fait en toute rigueur que si l'on sait à combien d'équivalents de sel neutre chacun d'eux correspond, au point de vue des conductibilités. L'application directe de la formule (1) ne fournirait plus qu'une valeur grossière μ, suffisante toutefois pour manifester clairement une réaction un peu énergique.

Action de l'acide sulfurique sur le sulfate de potasse.

a. Calcul de μ *et de* x. — Soit, par exemple, un mélange à volumes égaux de sulfate de potasse et d'acide sulfurique à $0^{éq},1$ ($8^{gr},7$ de sulfate de potasse ou 4^{gr} d'acide sulfurique anhydre par litre), à la température de $24^{\circ},65$. L'application directe de la formule (1) donne, en prenant pour unité la conductibilité du sulfate de potasse à $0^{éq},1$,

$$\mu = \frac{1 + 2,2146}{2} = 1,6073.$$

L'expérience donne

$$C = 1,4061.$$

On voit donc qu'il y a une réaction assez énergique.

Dans le cas actuel, nous savons calculer une valeur de x plus approchée que μ. En effet, l'étude de la conductibilité de l'acide sulfurique a montré qu'à $24^{\circ},65$ 1^{mol} d'acide en dissolution très étendue équivaut à $3^{mol},258$ d'un sel neutre (¹), et nous pouvons admettre que cette relation subsiste encore à peu près dans les dissolutions à $0^{éq},1$. Pour déterminer x, cherchons d'abord la concentration m que posséderait le mélange à volumes égaux d'une dissolution de sulfate de potasse à $0^{éq},1$ et d'un sel neutre imaginaire S, que nous substituons à l'acide sulfurique, et dont la concentration serait $0,1.3,258$,

$$m = 0,1\,\frac{1 + 3,258}{2} = 0,2129.$$

Prenant pour unité la conductibilité du sulfate de potasse à $0^{éq},1$, on trouve, pour la conductibilité a du sulfate de potasse à $0^{éq},2129$,

$$a = 1,9756,$$

et pour la conductibilité du sel S à $0^{éq},2129$, c'est-à-dire pour la conductibilité b de l'acide sulfurique à $\frac{0^{éq},2129}{3,258}$,

$$b = 1,5358;$$

ce sont les conductibilités a et b qui doivent entrer dans le calcul

(¹) Voir *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. VII, p. 310.

de x par la formule (1), en prenant pour p et q les valeurs

$$p = 1, \qquad q = 3,258.$$

Il en résulte

$$x = \frac{pa + qb}{p + q} = \frac{1,9756 + 3,258 . 1,5358}{1 + 3,258} = 1,6391,$$

valeur beaucoup plus approchée que μ.

La différence $x - C$ est positive, c'est-à-dire que la réaction a lieu dans un sens tel que le nombre des molécules électrolytiques diminue. On sait, en effet, que la liqueur renferme y équivalents de bisulfate de potasse, résultant de l'union de y équivalents de sulfate neutre et de y équivalents d'acide qui représentent $3,258y$ molécules électrolytiques; en tout $4,258y$ molécules électrolytiques ont été remplacées par y molécules seulement.

b. Effet de la dilution. — Sans chercher tout d'abord à déterminer une valeur de y, prenons pour point de départ le mélange précédent ($m = 0,1$) et étendons progressivement la liqueur jusqu'aux dilutions extrêmes. Le Tableau suivant donne les valeurs de la résistance moléculaire brute ρ en prenant pour unité la résistance moléculaire du mélange pour $m = 1$:

	ρ		
m.	observé.	calculé.	Différence.
0,1	0,7027	0,7027	0,0000
0,05	0,6321	0,6308	−0,0013
0,02	0,5561	0,5581	+ 0,0020
0,01	0,5159	0,5161	+ 0,0002
0,005	0,4853	0,4827	−0,0026
0,002	0,4588	0,4489	−0,0099

Les valeurs calculées ont été obtenues par la formule

$$(6) \qquad \rho = 0,3544\left(1 + 1,822 m^{\frac{1}{3}}\right).$$

Il est particulièrement remarquable que la même forme de fonction qui nous a servi pour représenter la variation de la résistance moléculaire d'un sel normal ou anomal, ou d'un acide, se trouve convenir encore au cas actuel, à peu près avec le même

degré d'exactitude. Ce résultat est d'une importance théorique considérable (¹).

La formule (6) donne lieu à une série de remarques intéressantes :

1° A la limite, la conductibilité de l'acide sulfurique représente 3,258 fois la conductibilité d'un sel neutre normal, tel que le sulfate de potasse. La conductibilité du mélange, supposé sans action chimique, est donc $\frac{1+3,258}{2} = 2,129$ fois la conductibilité limite du sulfate de potasse. Mais la conductibilité moléculaire prise pour unité dans le Tableau précédent est celle du mélange d'acide sulfurique et de sulfate de potasse à 1éq qui représente 1,396 fois celle du sulfate neutre normal; d'ailleurs, la conductibilité moléculaire du sulfate de potasse croît dans le rapport $\frac{1}{0,5575}$ à la température de 24°,65 en passant de $m = 1$ à $m = 0$. La résistance moléculaire limite du mélange, évaluée en fonction de l'unité adoptée, est donc définitivement

$$1,396\frac{0,5405}{2,129} = 0,3455.$$

On voit que la limite de la résistance moléculaire donnée par la formule (6) coïncide rigoureusement avec cette valeur 0,3455, calculée dans l'hypothèse d'une action chimique nulle. A la limite, il n'y a donc plus de bisulfate de potasse dans la liqueur. *Ce sel a été entièrement détruit par la dilution.*

2° Il est probable que la résistance moléculaire du bisulfate de potasse varie d'après la même loi qui convient à tous les sels neutres normaux ou anomaux que nous avons étudiés, c'est-à-dire proportionnellement à un facteur $1 + Cm^{\frac{1}{3}}$. D'autre part, l'expérience vient de nous apprendre que la conductibilité du mélange contenant $1 - y$ de sulfate de potasse et d'acide sulfurique et y de bisulfate varie proportionnellement à un facteur $1 + Dm^{\frac{1}{3}}$. On doit donc avoir, en désignant par $1 + Am^{\frac{1}{3}}$, $1 + Bm^{\frac{1}{3}}$ les facteurs

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. XIV, p. 69.

caractéristiques du sulfate neutre de potasse et de l'acide sulfurique, par a, b, c, d les conductibilités moléculaires limites des trois sels et du mélange,

$$\frac{1-y}{1+Am^{\frac{1}{3}}}a+\frac{1-y}{1+Bm^{\frac{1}{3}}}b+\frac{yc}{1+Cm^{\frac{1}{3}}}=\frac{d}{1+Dm^{\frac{1}{3}}}.$$

Effectuons les divisions indiquées, en négligeant les puissances supérieures de $m^{\frac{1}{3}}$. Il vient

$$y\left[a+b-c-(aA+bB-cC)m^{\frac{1}{3}}\right] = a+b-d-(aA+Bb-Dd)m^{\frac{1}{3}}.$$

Mais nous avons vu que la conductibilité limite d du mélange est la somme des conductibilités limites a et b du sulfate neutre et de l'acide

$$a+b-d=0.$$

On a donc, en évaluant y au même degré d'approximation,

$$y=-\frac{(aA+bB-dD)m^{\frac{1}{3}}}{a+b-c-(aA+bB-cC)m^{\frac{1}{3}}}=\left(\frac{dD-aA-bB}{a+b-c}\right)m^{\frac{1}{3}}$$

ou encore, puisque $d=a+b$,

$$(7)\qquad y=\frac{a(D-A)+b(D-B)}{a+b-c}m^{\frac{1}{3}}=Ym^{\frac{1}{3}}.$$

L'expérience directe nous a donné $D=1,822$, et cette valeur est plus grande que $A=0,6566$ et que $B=1,661$ (¹). D'ailleurs, la conductibilité limite c du bisulfate de potasse doit se confondre avec celle a du sulfate neutre. On aura donc, en remarquant que $\frac{b}{a}=3,258$,

$$Y=\frac{1,1654+3,258.0,161}{3,258}=0,519.$$

Pour $m=0,1$,

$$y=0,519.10^{\frac{1}{3}}=0,241.$$

(¹) *Voir* page 309 de ce Volume.

La loi

$$y = Y m^{\frac{1}{3}}$$

correspond à une variation très lente de y avec la dilution. On aura, en effet, pour des valeurs de m de dix en dix fois plus petites, les valeurs suivantes de y (¹) :

m.	y.
0,1	0,241
0,01	0,112
0,001	0,052

c. Effet de la température. — La conductibilité de l'acide sulfurique à $0^{éq},1$ varie proportionnellement au facteur

$$1 + 0,02129\,t - 0,000147\,t^2;$$

celle du sulfate neutre à $0^{éq},1$, proportionnellement à

$$1 + 0,0333\,t.$$

La conductibilité du mélange à volumes égaux fournit un facteur de variation presque identique à celui de l'acide sulfurique, c'est-à-dire très inférieur à celui que l'on calculerait par la loi des mélanges. Il en résulte que l'écart entre la valeur de x, calculée dans l'hypothèse d'une action chimique nulle, et la valeur de C croît à mesure que la température s'élève. Il en est de même de la

(¹) On peut obtenir la valeur de y d'une manière plus directe, en admettant que la conductibilité de 1^{mol} de bisulfate de potasse en dissolution très étendue se confond avec celle d'une molécule de sulfate neutre. Cette égalité, qui doit subsister à la limite, ne peut s'écarter beaucoup d'être réalisée dans des liqueurs contenant en tout $\frac{1}{10}$ d'équivalent par litre de substance ($m = 0,1$) et qui, d'après les calculs ci-dessus, ne contiennent guère que $\frac{1}{80}$ d'équivalent de bisulfate.

Cela posé, le mélange à volumes égaux de sulfate de potasse et d'acide sulfurique à $0^{éq},1$ contient par litre

$$\frac{0,1}{2}\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}(1-y)\,KO, SO^3\\ y\,KO, HO, 2SO^3\end{array}\right\}\text{ conduisant ensemble comme } KO, SO^3.\\ (1-y)\,HO, SO^3.\end{array}\right.$$

Pour calculer la conductibilité d'un tel mélange, on néglige d'abord les effets de dilution résultant de la diminution du nombre des molécules dans la liqueur et l'on obtient ainsi une valeur grossière de y qui sert à en calculer de plus précises par une méthode d'approximations successives (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. XIV, p. 87).

proportion de bisulfate. J'ai trouvé :

Température.	y.
0°	0,137
16	0,186
24,65	0,226

L'élévation de la température augmente donc la stabilité du bisulfate de potasse en dissolution, tout au moins entre les températures de 0° et de 35°, que je n'ai pas dépassées dans mes expériences. On remarquera que l'on fait déposer le bisulfate de potasse de liqueurs *chaudes et concentrées*.

d. Effet d'un excès de sulfate neutre ou d'acide. — Plusieurs séries d'expériences, ramenées à une même température de 16°, m'ont donné, en moyenne, les valeurs suivantes de y, pour des mélanges en diverses proportions de sulfate neutre et d'acide à $0^{éq},1$:

Proportions du mélange.	y.
$3KO,SO^3 + HO,SO^3$	0,300
$2KO,SO^3 + HO,SO^3$	0,237
$KO,SO^3 + HO,SO^3$	0,186
$KO,SO^3 + 2HO,SO^3$	0,227
$KO,SO^3 + 3HO,SO^3$	0,253
$KO,SC^3 + 4HO,SO^3$	0,280

On voit que la proportion de bisulfate croît avec l'excès de l'un ou de l'autre des corps réagissants. Il semblerait même qu'un excès de sulfate neutre est plus favorable qu'un excès d'acide.

Tous les résultats obtenús dans l'étude du bisulfate de potasse confirment, quant au sens général des phénomènes, les conclusions tirées par M. Berthelot (¹) de l'étude calorimétrique de dissolutions plus concentrées ($m = 1$). Un seul doit être considéré comme nouveau : c'est celui qui se rapporte à l'accroissement de la proportion de bisulfate par l'élévation de température; il ne pouvait aisément être mis en évidence à l'aide du calorimètre, dont l'emploi est restreint à la température de la salle où l'on opère.

(¹) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 319, 320 et 321.

E. COHN et L. ARONS. — Messung der Dielectricitätsconstante leitender Flüssigkeiten (Mesure de la constante diélectrique des liquides conducteurs); *Wied. Ann.*, t. XXXIII, p. 13 et 31; 1888.

Les auteurs se sont proposé d'étendre à des liquides plus conducteurs leurs recherches précédentes ([1]), fondées sur l'étude de la charge d'un condensateur à liquide. Cette méthode n'étant plus applicable dès que le liquide cesse d'être presque isolant, ils ont essayé une autre méthode due à Schiller (oscillations électriques) ([2]), qui n'a pas permis non plus d'étendre les limites des recherches précédentes.

Le Mémoire actuel est consacré aux expériences faites par une autre méthode, due à Silow, et qui a été employée par ce physicien à la mesure de la constante diélectrique des liquides isolants ([3]); elle est fondée sur le principe suivant : lorsqu'un système de conducteurs, placés dans un milieu homogène et maintenus respectivement à des potentiels constants, subit une déformation déterminée, le travail produit par les forces électriques est proportionnel à la constante diélectrique du milieu.

L'expérience consiste en principe à mesurer les déviations de l'aiguille d'un électromètre à quadrant, placé successivement dans le liquide et dans l'air, l'aiguille et les quadrants étant maintenus à des potentiels déterminés, qui sont les mêmes dans les deux cas : le rapport des déviations mesure la constante diélectrique du liquide.

Pour éviter les perturbations dues à la polarisation, dont ils ne définissent pas le rôle et la nature, les auteurs font usage de courants alternatifs produits par une bobine d'induction. L'aiguille et une des paires de quadrants de l'électromètre sont reliés à une des extrémités du circuit induit, l'autre paire de quadrants étant reliée à l'autre extrémité; la déviation est proportionnelle à la valeur moyenne de V^2, en désignant par V la différence de potentiel des deux extrémités du circuit induit. En même temps ces

---

([1]) *Wiedemann Annalen*, t. XXVIII. Analysé dans le *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 546.

([2]) *Pogg. Annalen*, t. CLII, p. 535.

([3]) *Pogg. Ann.*, CLVI, *Journal de Physique*, 1re série, t. VI, p. 99.

deux extrémités sont reliées de même à un électromètre Mascart.

Soient F_0, M_0 les déviations des deux appareils, tous deux dans l'air, F_1, M_1 les déviations lorsque le premier est plongé dans un liquide; on a la relation

$$\mu = \frac{F_1}{M_1} : \frac{F_0}{M_0},$$

en désignant par μ la constante diélectrique du liquide.

L'électromètre employé est à aiguille et secteurs cylindriques, comme le modèle d'Edelmann; les secteurs et l'aiguille peuvent être plongés dans un vase plein du liquide à étudier. L'aiguille est suspendue par un fil métallique qui amène le courant.

Les expériences ont été faites sur l'eau distillée, pure et contenant quelques traces de sels dissous, et sur des liquides alcooliques dans les mêmes conditions; la plus grande valeur de la conductibilité des liquides employés a été $\lambda = 16,10^{-10}$. L'eau distillée a donné, pour μ, la valeur 76 à 5 pour 100 près; les traces d'impuretés contenues dans les divers échantillons, qui font varier la conductibilité de 1 à 5, n'ont pas paru modifier la constante diélectrique, au degré d'approximation des expériences.

L'alcool éthylique à 98 pour 100 a donné $\mu = 26,5$, avec les mêmes résultats que l'eau relativement aux traces de sels dissous. En ajoutant 2 pour 100 d'eau, on trouve très peu de différence; les auteurs croient pouvoir en conclure que, pour l'alcool absolu, on aurait encore $\mu = 26,5$ à 5 pour 100 près.

L'alcool amylique donne $\mu = 15$; on a étudié aussi, à titre de vérification, divers mélanges d'alcool et de xylol pour lesquels on a pu comparer les résultats donnés par la méthode actuelle et par celle du condensateur.

Le Mémoire est terminé par des considérations théoriques qui ne peuvent être résumées; les auteurs font ressortir ce fait que les valeurs de la constante diélectrique de l'eau et de l'alcool sont très considérables relativement à celle des liquides isolants étudiés jusqu'ici, et que ces valeurs sont tout à fait en contradiction avec la relation indiquée par Maxwell entre la constante diélectrique et l'indice de réfraction. GOUY.

ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Tome X; 1887.

A. RIGHI. — Recherches expérimentales sur la lumière polarisée réfléchie par la surface équatoriale d'un aimant, p. 200-223.

Après avoir étudié les phénomènes qui se produisent lors de la réflexion sur le pôle d'un aimant (1), l'auteur a abordé l'étude expérimentale de ceux qui ont lieu lorsque le miroir d'acier est parallèle aux lignes de force du champ magnétique dans lequel il est placé.

Les premières recherches sur cette question sont dues à M. Kerr. En voici les principaux résultats :

1° Si le plan d'incidence de la lumière est perpendiculaire aux lignes de force, on n'observe aucun changement sensible dans le rayon réfléchi, au moment de l'aimantation. Il en est de même si le rayon tombe normalement sur le miroir.

2° Si l'incidence est oblique, et le plan d'incidence parallèle aux lignes de force, et si, après avoir donné au polariseur une des deux orientations principales (de manière que les vibrations sur le rayon incident soient ou parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence) et après avoir tourné l'analyseur jusqu'à l'extinction, on ferme le circuit du courant aimantant, on voit apparaître de la lumière dans le champ de l'analyseur. En tournant celui-ci, on peut réduire au minimum l'intensité de la lumière. Cette rotation de l'analyseur est de sens contraire au courant aimantant, sauf dans le cas où les vibrations incidentes sont dirigées dans le plan d'incidence et l'incidence comprise entre 0° et 75°; alors la rotation de l'analyseur qui rend minimum la lumière est de même sens que le courant.

3° Pour compenser l'action du magnétisme, au lieu de tourner l'analyseur, on peut tourner en sens inverse le polariseur. Il y a là une sorte de réciprocité que M. Righi précise après avoir vérifié

(1) *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 188, et t. VI, p. 252.

les faits énoncés par M. Kerr en employant des champs magnétiques beaucoup plus intenses. Il fait aussi remarquer que la lumière réfléchie est généralement elliptique; mais, si l'incidence est 65° environ et les vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence, les vibrations réfléchies sont rectilignes et l'action du magnétisme peut être compensée complètement par la rotation de l'analyseur.

M. Kundt eut l'idée de substituer au miroir d'acier une lame de verre, afin de chercher une explication du phénomène de Kerr. Suivant lui, les phénomènes sont toujours analogues. Or l'assimilation complète n'est pas légitime et il n'est pas possible de prendre les phénomènes que produit la lame de verre comme point de départ d'une explication de ceux que produit le fer, dans le champ magnétique.

M. Righi montre encore que, dans la réflexion sur la surface équatoriale du fer aimanté, il y a dispersion anomale, c'est-à-dire que les effets décroissent quand on augmente la réfrangibilité de la lumière employée, précisément comme dans tous les autres cas où le fer aimanté agit sur les vibrations lumineuses.

BERTHELOT et VIEILLE. — Sur les chaleurs de combustion et de formation des carbures d'hydrogène solides, p. 433-463.

L'étude des composés organiques fixes ou peu volatils échappe à l'emploi du procédé ordinairement employé pour en mesurer la chaleur de combustion. La méthode nouvelle suivie par les auteurs consiste à brûler ces composés, à volume constant, dans l'oxygène comprimé, employé en grand excès, au sein d'une bombe calorimétrique. La combustion est totale et instantanée; la méthode est donc plus exacte que la méthode ordinaire. De plus, l'expérience ne comporte qu'une seule pesée, au lieu des treize ou quatorze pesées que comportent la détermination des produits directement brûlés et celle des produits échappés à la combustion calorimétrique ordinaire. Enfin, en raison de la très courte durée de l'expérience (deux ou trois minutes en tout), la méthode nouvelle a pour principal avantage de supprimer entièrement, ou de rendre excessivement petite (un demi-centième, par exemple) la correction du refroidissement, correction considérable dans les

expériences ordinaires qui durent un quart d'heure et plus. Il y a donc un double avantage : nombre de mesures beaucoup moindre et corrections rendues à peu près nulles. Enfin cette méthode s'applique de préférence aux corps peu volatils et solides que l'on n'avait pas jusqu'ici réussi à brûler par l'ancien procédé, du moins pour l'oxygène libre; elle échappe aussi aux corrections compliquées que comporte l'emploi du chlorate de potasse.

Ce Mémoire contient les résultats obtenus avec les carbures pyrogénés les plus importants.

Tome XI; 1887.

E. EDLUND. — Théorie de l'induction unipolaire, p. 145-177.

On sait qu'il est possible de produire, à l'aide d'un pôle magnétique, des courants électriques sans que l'intensité magnétique soit augmentée ni diminuée, et sans que l'on rapproche ou qu'on éloigne le pôle et le conducteur l'un de l'autre. On dit alors que la production du courant électrique est due à l'*induction unipolaire,* expression qui n'est appropriée en aucune façon, vu que les conditions nécessaires à la production des courants magnéto-électriques proprement dits ne sont pas ici applicables, et qu'en outre le terme additionnel d'*unipolaire* provient d'un mode d'explication de l'origine des courants qu'on ne peut admettre. Ces courants ne proviennent pas d'une induction dans le sens propre et primitif de ce terme, mais l'auteur démontre qu'ils paraissent plutôt avoir une origine magnéto-électrique, c'est-à-dire être dus à l'effet direct de l'aimant sur un courant électrique. C'est surtout en Allemagne que la théorie de l'induction dite *unipolaire* a été développée et défendue.

Il est important, pour l'explication de plusieurs phénomènes naturels, d'avoir une notion correcte de la vraie cause et de la nature de l'induction unipolaire. M. Edlund essaye, dans ce Mémoire qu'il est impossible de résumer brièvement, de montrer que la théorie admise jusqu'ici est en opposition avec le principe de la conservation des forces, et qu'elle doit, par conséquent, être considérée comme erronée. Il fait voir, en outre, que la théorie

du même phénomène, exposée par lui, il y a quelques années ([1]), peut être déduite du même principe et qu'elle doit conduire à des résultats sûrs.

A. JOANNIS. — Modification de la machine pneumatique à mercure, p. 285-289.

La machine ordinaire de M. Alvergniat présente deux petits inconvénients que l'auteur a cherché à faire disparaître. Le tube de caoutchouc n'est pas absolument imperméable à l'air; d'autre part, le robinet à trois voies constitue un espace nuisible qui empêche la raréfaction de dépasser une certaine limite, quand on emploie cet appareil comme machine pneumatique, ou qui est une cause d'impuretés si l'on s'en sert pour transvaser des gaz.

L'appareil modifié se compose de deux grosses ampoules reliées par un tube recourbé et distantes de $0^m,30$. Le réservoir supérieur est la chambre barométrique; l'ampoule inférieure peut communiquer avec une conduite d'eau, qui refoule le mercure ou avec une trompe qui aspire l'eau et fait le vide au-dessus du mercure. L'appareil fonctionne par le simple jeu d'un robinet à trois voies. Il n'y a plus de mouvements alternatifs d'élévation et d'abaissement; on peut arrêter l'ascension du mercure par un robinet et éviter ainsi les accidents qui se produisent avec la machine ordinaire quand, le vide étant presque fait, on élève trop rapidement le mercure.

J.-L. SORET. — Note sur les paranthélies, p. 415-429.

Les paranthélies sont, comme on le sait, des taches lumineuses que l'on observe quelquefois, dans la région du ciel opposée au Soleil, sur le cercle parhélique. Bravais a distingué différents paranthélies : le plus important est celui de 120°; l'auteur s'occupe d'abord de ce météore.

Ce phénomène, comme tous ceux qui rentrent dans la catégorie des halos, doit être attribué à la présence de petits cristaux de glace en suspension dans l'atmosphère. Bravais en a donné di-

---

([1]) *Journal de Physique*, 1re série, t. VII, p. 174.

verses explications, basées surtout sur l'hypothèse que les cristaux efficaces ont une forme étoilée et présentent par conséquent des *angles rentrants;* il a aussi signalé un cas où le paranthélie de 120° peut être produit par des cristaux simples, sans angles rentrants et à axe vertical, pourvu que la base du prisme soit un hexagone allongé et non un hexagone régulier.

M. Soret a été amené à répéter l'expérience bien connue du prisme tournant pour la reproduction des phénomènes parhéliques. Il employait, non pas un prisme triangulaire équilatéral, comme on le fait ordinairement, mais un prisme hexagonal régulier en flint. Il a observé que les paranthélies de 120° se produisaient de la manière la plus nette, ce qui ne rentre pas dans les explications de Bravais. L'auteur étudie ce qui se passe dans ces conditions et montre que, pour qu'un cristal simple à axe vertical et à base hexagonale produise les paranthélies de 120°, il faut :

Que les faces d'immergence et d'émergence des rayons soient contiguës l'une à l'autre;

Qu'à l'intérieur du cristal les rayons subissent deux réflexions sur des faces faisant entre elles un angle, soit de 60°, soit de 120°.

L'auteur ne prétend pas d'ailleurs que les cristaux étoilés ne jouent aucun rôle dans l'apparition de ce phénomène.

Il a aussi étudié d'autres paranthélies et il signale quelques cas d'efficacité qui avaient échappé à Bravais, ceux surtout qui résultent de deux réflexions à l'intérieur de cristaux simples à base hexagonale et à axe vertical.

Tome XII; 1887.

E. BICHAT. — Sur le tourniquet électrique et la déperdition de l'électricité par convection, p. 64-80.

A part les expériences de M. Kaempfer (1), le tourniquet électrique n'a guère été utilisé jusqu'ici pour mesurer des grandeurs électriques. Sous sa forme habituelle, cet instrument ne peut, en effet, donner d'indications précises. Il n'est point comparable à lui-même : la forme des pointes s'altère avec le temps sous l'ac-

(1) *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 265.

tion des aigrettes qui s'en échappent; il est en outre impossible de fabriquer des pointes identiques à un modèle donné et, par suite, d'obtenir deux instruments comparables entre eux. Mais il est évident qu'on peut remplacer la pointe par un fil de faible diamètre; car un pareil fil isolé laisse aussi échapper des aigrettes.

Partant de là, M. Bichat a pu établir un tourniquet électrique que l'on peut toujours reproduire dans des conditions géométriques parfaitement déterminées. Il se compose d'un cadre rectangulaire de 35^{cm} de longueur sur 8^{cm} de largeur, formé par des tubes de $0^{cm},25$ de diamètre. Parallèlement aux grands côtés du rectangle, on dispose deux fils métalliques très fins dirigés comme les deux pointes de l'appareil ordinaire. Le tout tourne autour d'un axe vertical et un miroir permet d'observer la rotation. Enfin l'ensemble est placé au centre d'un grand cylindre en tôle communiquant avec le sol.

Mettons l'appareil en communication avec l'une des armatures d'une batterie de douze grandes jarres, reliée elle-même à l'un des pôles d'une machine de Holtz à laquelle un petit moteur à eau imprime un mouvement de rotation régulier. En établissant une communication entre le tourniquet et l'électromètre absolu imaginé par l'auteur et M. Blondlot ([1]), on peut déterminer à chaque instant, en valeur absolue, le potentiel de l'appareil. On constate que, si l'on augmente peu à peu la valeur du potentiel, le tourniquet reste d'abord absolument immobile; ce n'est que quand ce potentiel atteint une certaine valeur déterminée, ou *potentiel de départ,* que le mouvement commence. La déviation du tourniquet croît ensuite proportionnellement à la valeur du carré de potentiel.

Avec des tourniquets construits avec des fils de métaux différents, mais de même diamètre, le potentiel de départ est très sensiblement le même, 69 (C.G.S.), quel que soit le métal quand le fil est électrisé positivement. Si l'électrisation est négative, la valeur du potentiel de départ, qui est la même pour l'or, le platine, est d'abord plus faible pour le fer, le nickel, l'aluminium; elle augmente avec le temps pour devenir sensiblement égale à celle que l'on obtient pour les métaux difficilement altérables dans les

---

([1]) *Journal de Physique,* 2e série, t. V, p. 457.

conditions de l'expérience. Cela tient sans doute à l'oxydation par l'air chargé d'ozone qui s'échappe des aigrettes. Dans tous les cas, le potentiel de départ est plus grand pour l'électrisation positive que pour l'électrisation négative.

La valeur du potentiel de départ diminue quand le diamètre du fil du tourniquet diminue, et aussi quand la température s'élève. Au rouge, la déperdition de l'électricité par convection, qui est la cause du mouvement du tourniquet, se produit pour une valeur très petite du potentiel, et le potentiel de départ correspondant aux deux électrisations est le même.

En modifiant l'appareil, l'auteur a pu étudier l'influence de la nature du gaz sur la convection. Pour un même débit, la valeur du carré du potentiel augmente quand la convection a lieu successivement dans l'hydrogène, l'air et l'acide carbonique, et cette valeur est toujours plus grande quand le fil est électrisé positivement que quand le fil est électrisé négativement.

Pour l'hydrogène, le potentiel varie peu quand le débit augmente, si le fil est électrisé négativement.

P. DUHEM. — Sur la relation qui lie l'effet Peltier à la différence de niveau potentiel de deux métaux en contact, p. 433-472.

Lorsque deux métaux sont en contact, l'électricité se distribue sur ces deux métaux de telle manière que la fonction potentielle, constante à l'intérieur de chacun d'eux, présente de l'un à l'autre une différence qui dépend uniquement de la nature des deux métaux en contact et de la température.

D'autre part, lorsqu'une charge électrique passe de l'un des métaux sur l'autre, elle produit, au voisinage de la surface de contact, un dégagement de chaleur proportionnel à la charge transportée et à un coefficient qui dépend uniquement de la nature des métaux et de la température. C'est le phénomène découvert par Peltier.

On a longtemps supposé qu'il y avait proportionnalité entre la différence de niveau potentiel de deux métaux en contact et le coefficient qui règle le phénomène de Peltier pour ces deux métaux. L'expérience a condamné cette manière de voir, surtout après la détermination de M. Pellat.

Sir W. Thomson a montré comment l'effet Peltier et l'effet analogue qui se produit entre deux parties inégalement chaudes d'un même métal se reliaient aux forces électromotrices thermo-électriques. L'auteur a indiqué, dans un Mémoire spécial [1], comment les principes du potentiel thermodynamique [2] permettaient d'éliminer certaines difficultés que présentait la théorie de Sir W. Thomson. Il se propose dans ce Mémoire de montrer comment les mêmes principes permettent de découvrir une relation entre l'effet Peltier et la différence de niveau potentiel entre deux métaux.

Après avoir passé en revue les principales théories des phénomènes thermo-électriques et signalé l'extraordinaire confusion qui règne dans cette question, M. Duhem, appliquant les principes rappelés plus haut, démontre facilement les deux propositions suivantes :

1° *Le coefficient de l'effet Peltier est proportionnel au produit de la température absolue et de la dérivée de la différence de niveau par rapport à la température*;

2° *La force électromotrice d'un couple thermo-électrique est égale* (dans le système électrostatique) *à l'excès de la différence de niveau potentiel qui existe entre les deux métaux à la soudure froide sur la différence de niveau qui existe à la soudure chaude.*

De la corrélation précédente, M. Duhem déduit encore une proposition curieuse sur certaines piles hydro-électriques.

Lorsque l'électricité traverse la surface de contact d'un conducteur et d'un électrolyte, ou la surface de contact de deux électrolytes, elle donne lieu à des phénomènes de Peltier. Lorsqu'elle traverse une pile électrique, les phénomènes calorifiques ainsi produits aux divers contacts ont une certaine somme. C'est sur cette somme que portent les remarques de l'auteur.

Lorsqu'une pile fermée est traversée par un courant d'intensité I, il s'y produit, pendant l'unité de temps, une certaine réaction chimique. Cette réaction, si elle se produisait sans donner

---

(1) *Annales de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. II, p. 405; 1885.

(2) *Le potentiel thermodynamique*, Ire Partie, Chap. I.

naissance à aucun courant, dégagerait une certaine quantité de chaleur LI. Cette quantité de chaleur est précisément celle qui est dégagée dans le circuit tout entier dans l'unité de temps.

Si l'on désigne par R la résistance du conducteur, le produit ARI^2 représente la quantité de chaleur qui, en vertu de la loi de Joule, serait dégagée dans l'unité de temps dans un circuit homogène non électrolysable, de même résistance que le circuit considéré, traversé par un courant de même intensité I.

On a cru longtemps que l'on avait

$$LI = ARI^2 \quad \text{ou} \quad L = AE,$$

E étant la force électromotrice de la pile.

Favre montra le premier que cette relation est inexacte; que la *chaleur voltaïque* AE est tantôt plus grande, tantôt plus petite que la *chaleur chimique* L. M. Gibbs a montré ensuite que le fait signalé par Favre était d'accord avec les principes de la Thermodynamique. De nombreux expérimentateurs ont vérifié cette théorie; seul, M. Gockel a cru pouvoir prouver qu'elle était en défaut. M. Duhem montre que le désaccord signalé par M. Gockel provient de ce qu'il s'est mépris sur la signification des quantités sur lesquelles porte la théorie. Il est ensuite conduit à la proposition suivante :

C'est seulement pour les piles qui suivent la loi de Volta que l'excès de la chaleur chimique sur la chaleur voltaïque est égal à l'effet Peltier entre les deux métaux attaqués.

B.-C. Damien.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Philosophical Magazine.

5e série, t. XXVI; juillet 1888.

A. Kundt. — *Sur les indices de réfraction des métaux*, p. 1.

H. Tomlinson. — *Théorie relative à la perte soudaine des propriétés magnétiques du fer et du nickel, à certaines températures*, p. 18.

J. Joly. — *Photomètre à diffusion*, p. 26.

J. Joly. — *Méthode pour déterminer le poids spécifique de petites quantités de corps poreux et denses*, p. 29.

T.-H. Blakesley. — *Sur le retard de l'aimantation*, p. 34.

C.-V. Burton. — *Forces électromotrices de contact*, p. 43.

Sp. Umfreville Pickering. — *Sur les constantes thermochimiques*, p. 53.

E. Ayrton et G. Perry. — *Note sur le régime des électromoteurs*, p. 63.

S. Thompson. — *Sur les formules de Bernoulli et de Hoeckel pour la force portative des aimants*, p. 70.

Wiedemann's Annalen.

T. XXXIV, n° 7; 1888.

G. Quincke. — *Recherches électriques*, p. 401.

E. Wiedemann. — *Sur la fluorescence et la phosphorescence*, p. 446.

E. Wiedemann et J.-B. Messerschmitt. — *Sur la fluorescence et la phosphorescence;* Deuxième Mémoire. *Exactitude de la loi de Talbot*, p. 463.

A. Kundt. — *Sur les indices de réfraction des métaux*, p. 469.

P. Drude. — *Observations sur la réflexion de la lumière sur le verre d'antimoine*, p. 489.

W.-C. Roentgen et J. Schneider. — *Sur la compressibilité de la sylvine, du sel gemme et des dissolutions salines de chlorure de potassium*, p. 531.

H. Hertz. — *Sur la vitesse de propagation des actions électrodynamiques*, p. 551.

A.-J. v. OEttingen. — *Sur l'interférence des décharges électriques oscillatoires*, p. 570.

C.-L. Weber. — *Changement de résistance des alliages métalliques par la fusion*, p. 576.

W. Kohlrausch. — *Les accumulateurs considérés comme sources électriques de laboratoire*, p. 583.

H. Meyer. — *Conductibilité calorifique des corps mauvais conducteurs, mesurée en valeur absolue*, p. 596.

H. Kayer. — *Pulvérisation du platine incandescent*, p. 607.

ANNALES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE pour les Sciences mathématiques et les Sciences physiques, publiées par un *Comité de rédaction composé des Professeurs de Mathématiques, de Physique et de Chimie de la Faculté*, sous les auspices du Ministère de l'Instruction publique et de la Municipalité de Toulouse, avec le concours des Conseils généraux de la Haute-Garonne et des Hautes-Pyrénées. In-4, trimestriel. Tome II; 1888.

L'abonnement est annuel et part de janvier.

Prix pour un an (4 fascicules) :

Paris	25 fr.
Départements et Union postale	28 fr.

Avertissement.

La Faculté des Sciences de Toulouse entreprend la publication d'Annales consacrées aux Mathématiques et aux Sciences physiques.

Elle se propose d'insérer dans ce Recueil des Mémoires relatifs à la Physique, à la Chimie, aux Mathématiques pures et appliquées, écrits le plus souvent par les professeurs de la Faculté. Plusieurs de nos anciens collègues, qui occupent un rang élevé dans la Science française, et des géomètres illustres, dont nous avons eu l'honneur d'être les élèves, ont bien voulu nous promettre leur concours.

Indépendamment des Mémoires proprement dits, nous donnerons des articles de Bibliographie, mûrement élaborés, relatifs à des questions importantes offrant un réel intérêt d'actualité scientifique. Chacun de ces articles comprendra, avec un exposé systématique de la question elle-même, l'énumération des travaux qui s'y rapportent.

Nous espérons offrir ainsi de nouvelles ressources à tous ceux qui cultivent les Sciences, notamment faciliter leur tâche aux professeurs des lycées et colléges qui voudront poursuivre les études commencées à la Faculté ou à l'École Normale. Si quelques-uns trouvent dans nos articles bibliographiques des guides sûrs, notre but sera pleinement atteint.

En créant de toutes pièces une publication nouvelle, nous n'ignorons pas contre quelles difficultés de toutes sortes nous aurons à lutter. Les encouragements de l'État, de la ville de Toulouse, des départements de la Haute-Garonne et des Hautes-Pyrénées nous ont permis de créer ces Annales; nous comptons, pour les faire vivre, sur le concours de tous ceux qu'intéresse le développement de la Science française. Le grand effort fait depuis quelques années par les pouvoirs publics pour les progrès de l'enseignement doit avoir pour première conséquence un accroissement notable de la production scientifique de notre pays. Nous adressons à tous les amis de l'Université de France le plus pressant appel; nous avons pu prendre l'initiative de ces Annales, il leur appartient de les faire prospérer.

LE COMITÉ DE RÉDACTION.

Dans la séance de l'Académie des Sciences du 21 mars 1887, M. Hermite a présenté en ces termes le premier fascicule des *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse* :

> Les géomètres et les physiciens apprécieront la valeur des Mémoires que contient ce Recueil, et l'Académie accordera volontiers sa sympathie à une publication qui accroîtra le mouvement scientifique dont la ville de Toulouse est maintenant le siége, mouvement qui est dû, pour une grande part, aux mérites des Professeurs de la Faculté des Sciences et au zèle éclairé de leur doyen, M. Baillaud.

M. Joseph Bertrand a ajouté qu'il suffisait aux *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, pour n'avoir rien à envier aux meilleures publications des Universités étrangères, de rester à la hauteur où les place immédiatement leur premier fascicule.

TABLE DES MATIÈRES.

AOUT 1888.

[illegible] Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

JOURNAL
DE PHYSIQUE
THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER,

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLUARD, ANDRÉ, ANGOT, BAILLAUD, H. BECQUEREL, BENOIT, BERTHELOT,
BERTRAND, BICHAT, BLONDLOT, BOURBOUZE,
BOUTAN, BRANLY, BRILLOUIN, BRISSE, CAILLETET, CASPARI,
CHAUTARD, CROVA, DAGUENET, DAMIEN, DECHARME, DEPREZ, DUFET,
DUHEM, DUTER, ELIE, FERNET, FOUSSEREAU, GARIEL, GERNEZ, GOUY, GRÉHANT,
GUÉBHARD, GRIPON, JOUBERT, KROUCHKOLL, LEDUC, LEMOINE, LESPIAULT,
LIPPMANN, J. MACÉ DE LÉPINAY, MALLARD, MAREY, MARIÉ-DAVY, MAURAT,
MERCADIER, MOUTIER, NEYRENEUF, PELLAT, RAYET, RESAL, RIVIÈRE,
DE ROMILLY, SARRAU, SEBERT, VIOLLE, WOLF.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VII. — SEPTEMBRE 1888.

PARIS,
AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE.
40, RUE D'ULM, 40.

TABLE DES MATIÈRES.

AOUT 1888.

14107 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

JOURNAL
DE PHYSIQUE
THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER,

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLUARD, ANDRÉ, ANGOT, BAILLAUD, H. BECQUEREL, BENOIT, BERTHELOT,
BERTRAND, BICHAT, BLONDLOT, BOURBOUZE,
BOUTAN, BRANLY, BRILLOUIN, BRISSE, CAILLETET, CASPARI,
CHAUTARD, CROVA, DAGUENET, DAMIEN, DECHARME, DEPREZ, DUFET,
DUHEM, DUTER, ÉLIE, FERNET, FOUSSEREAU, GARIEL, GERNEZ, GOUY, GRÉHANT,
GUÉBHARD, GRIPON, JOUBERT, KROUCHKOLL, LEDUC, LEMOINE, LESPIAULT,
LIPPMANN, J. MACÉ DE LÉPINAY, MALLARD, MAREY, MARIÉ-DAVY, MAURAT,
MERCADIER, MOUTIER, NEYRENEUF, PELLAT, RAYET, RESAL, RIVIÈRE,
DE ROMILLY, SARRAU, SEBERT, VIOLLE, WOLF.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VII. — SEPTEMBRE 1888.

PARIS,
AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,
10, RUE D'ULM, 10.

Le *Journal de Physique théorique et appliquée* paraît chaque mois et forme par an un volume grand in-8 de 36 feuilles, avec figures dans le texte. Les seize premiers volumes, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887 se vendent séparément .... 15 fr.

Les abonnements sont annuels et partent de janvier.

Prix pour un an (12 numéros) :

Paris et pays faisant partie de l'Union postale............. 15 fr.
Autres pays.... 17

On s'abonne dans tous les bureaux de poste, au nom de M. Ch. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

Tout ce qui concerne la rédaction doit être adressé à M. Bouty, rue du Val-de-Grâce, 9.

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé à M. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

DE L'INFLUENCE DE LA PESANTEUR SUR LES DISSOLUTIONS;

PAR M. P. DUHEM.

Introduction.

Si l'on plonge dans l'eau pure un osmomètre rempli d'une dissolution saline et fermé par une membrane semi-perméable, c'est-à-dire par une membrane qui se laisse traverser par l'eau, mais non par le sel, la distance entre le niveau de l'eau pure dans la cuve et le niveau de la dissolution dans le tube de l'osmomètre atteint, lorsque l'équilibre est établi, une certaine valeur, qui se nomme la *hauteur osmotique*, et qui dépend de la concentration de la dissolution, de la forme de l'osmomètre et de la profondeur à laquelle il est immergé.

Tel est le résultat auquel nous avait conduit l'application des principes de la Thermodynamique dans un travail (¹) entrepris à propos des recherches fécondes de M. J.-H. van t'Hoff sur les phénomènes d'osmose.

Ce résultat conduit à une conséquence paradoxale.

Imaginons l'équilibre osmotique établi comme nous venons de le dire. Si la vapeur d'eau qui environne l'osmomètre n'a pas, au niveau de la cuve, la tension de vapeur saturée de l'eau pure et au niveau de la dissolution dans l'osmomètre la tension de vapeur saturée qui convient à la dissolution renfermée dans l'osmomètre, une distillation continuelle va se produire, soit de l'osmomètre dans la cuve, soit de la cuve dans l'osmomètre. On peut, en raisonnant comme l'a fait Sir W. Thomson pour mettre en évidence l'action de la courbure des surfaces liquides sur la tension de la vapeur qu'elles émettent, conclure à l'impossibilité d'un semblable résultat.

Connaissant, par la formule que nous avons donnée, la hauteur osmotique pour une dissolution déterminée, on peut, en supposant que la vapeur d'eau ait, au niveau de la cuve, la tension de vapeur qui convient à l'eau pure, calculer la tension qu'elle prend

(¹) *Sur la hauteur osmotique* (*Journal de Physique pure et appliquée*, 2ᵉ série, t. VI, p. 134; 1887).

à une distance de la cuve égale à la hauteur osmotique; on trouve que cette tension n'est point du tout, comme l'exigerait la proposition précédente, égale à la tension de la vapeur émise par la dissolution saline. Ce résultat contradictoire peut même être obtenu sans aucun calcul; il suffit de remarquer que la différence entre la tension de vapeur de l'eau pure et la tension de vapeur d'une dissolution saline ne dépend que de la concentration de cette dernière, tandis que la hauteur osmotique dépend en outre, d'après la formule que nous avons donnée, de la forme de l'osmomètre et de la profondeur à laquelle il est immergé.

C'est à MM. Gouy et Chaperon (1) que l'on doit d'avoir non seulement signalé cette contradiction, mais encore d'avoir mis en évidence la circonstance dont l'omission dans nos formules rendait ces dernières inacceptables.

Nous avions, dans nos raisonnements, supposé que la dissolution contenue dans l'osmomètre était homogène dans toutes ses parties. MM. Gouy et Chaperon ont supposé au contraire que l'effet de la pesanteur était de donner à cette dissolution une concentration plus grande vers le bas de l'osmomètre que vers le haut.

Cette idée n'est pas nouvelle. On la trouve déjà énoncée par Berthollet. « Dans les dissolutions, dit Berthollet (2), qui ne sont produites que par une faible action chimique, la pesanteur spécifique de la substance qui est dissoute produit un effet sensible, soit dans la proportion de la substance dissoute qui est la plus grande, soit dans la partie inférieure du liquide que dans la supérieure, soit dans le dépôt des parties salines qui viennent s'unir à celles qui sont déjà solides, et dans ce dernier effet elle concourt avec l'action du solide. »

Le mérite de MM. Gouy et Chaperon n'est donc pas d'avoir

---

(1) Gouy et G. Chaperon, *L'équilibre osmotique et la concentration des dissolutions par la pesanteur* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CV, p. 117; 1887). *Sur la concentration des dissolutions par la pesanteur* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XII, p. 384; 1887). *Sur l'équilibre osmotique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIII, p. 120; 1888).

(2) *Statique chimique*, Ire Partie, p. 49.

imaginé cette idée. Mais, les premiers, ils ont appliqué à l'étude de la concentration produite par la pesanteur les principes de Thermodynamique. Ils ont obtenu alors une relation qui permet de calculer cet effet, en général fort petit, lorsqu'on connaît les lois suivant lesquelles varient la tension de vapeur et la densité de la dissolution. Puis, en faisant usage de la formule qu'ils avaient trouvée, ils ont pu faire disparaître le résultat inacceptable auquel conduisait notre formule sur la hauteur osmotique.

MM. Gouy et Chaperon se sont contentés de mentionner en ces termes les recherches que nous avions tentées sur la hauteur osmotique : « Cette question a déjà été l'objet d'un Mémoire de M. P. Duhem. Les conclusions de l'auteur ne concordent pas avec celles du présent travail, son point de départ étant différent. »

Dans ce qui va suivre, nous allons chercher à compléter ce jugement, peut-être un peu sommaire, en reprenant l'étude de la hauteur osmotique par la méthode que nous avons suivie dans notre premier travail, mais en tenant compte, conformément à l'idée de MM. Gouy et Chaperon, de l'influence de la pesanteur sur la concentration des dissolutions. On verra que le désaccord entre nos résultats et les leurs est peut-être plus apparent que réel.

CHAPITRE I.

Action de la pesanteur sur la concentration des dissolutions salines.

Nous commencerons par étudier comment varie aux différents niveaux la concentration d'une dissolution saline soumise à l'action de la pesanteur. Comme il s'agit de déterminer des quantités fort petites, nous ne ferons aucune approximation ; par exemple, nous tiendrons compte de la compressibilité des liquides, que MM. Gouy et Chaperon ont négligée dans leur travail. C'est seulement après avoir obtenu les formules définitives que nous discuterons l'importance relative des termes qui y figurent et que nous laisserons de côté ceux d'entre eux qui sont négligeables.

Nous examinerons, en premier lieu, le cas où le vase qui renferme la dissolution est un cylindre droit à génératrices verticales de section égale à l'unité (*fig.* 1). Nous verrons après que les résultats obtenus sont indépendants de la forme du vase.

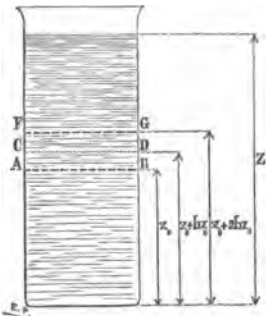
La surface libre du liquide, seule déformable, supporte une pression normale, uniforme et constante P. Il en résulte que le système admet un potentiel thermodynamique sous la pression constante P, potentiel déterminé par l'égalité

$$\Phi = E(U - TS) + PV + \int z\, dm, \tag{1}$$

dans laquelle

E est l'équivalent mécanique de la chaleur;
T la température absolue du système, maintenue uniforme et constante;
U l'énergie interne du système;
S son entropie;
V son volume;
dm le poids de l'un de ses éléments de volume;
z la distance d'un point de cet élément à un plan horizontal arbitraire, par exemple au fond du vase.

Fig. 1.



C'est cette expression de Φ que nous allons tout d'abord transformer.

Considérons, dans le vase, la tranche horizontale comprise entre deux plans AB, C*d*, dont les distances au fond du vase sont z et $z + dz$.

Cette tranche renferme un poids m_1 d'eau et un poids m_2 de sel;

$$s = \frac{m_2}{m_1} \tag{2}$$

est la concentration de cette tranche et la loi qu'il s'agit de trouver exprimera comment s est lié à z.

Soit p la pression en un point du plan AB.

Pour l'unité de poids d'une dissolution de concentration s, de température T, uniformément soumise à la pression p, l'expression $E(U - TS)$ prendrait une certaine valeur $\mathfrak{F}(s, p, T)$. Si l'on désigne par $\rho(s, p, T)$ le poids spécifique de cette même dissolution, la tranche ABCD fournira au premier terme de l'équation (1) la quantité

$$\mathfrak{F}(s, P, T)\,\rho(s, p, T)\,dz.$$

Si donc on désigne par Z la hauteur à laquelle le liquide s'élève dans le vase, on aura

$$E(U - TS) = \int_0^Z \mathfrak{F}(s, p, T)\,\rho(s, p, T)\,dz. \tag{3}$$

On aura d'ailleurs évidemment

$$PV = \int_0^Z dz, \tag{4}$$

$$\int z\,dm = \int_0^Z \rho(s, p, T)\,dz. \tag{5}$$

On a donc, en vertu des équations (1), (3), (4) et (5),

$$\Phi = \int_0^Z \{[\mathfrak{F}(s, p, T) + z]\,\rho(s, p, T) + P\}\,dz. \tag{6}$$

Soit $v(s, p, T)$ le volume occupé par l'unité de poids d'une dissolution de concentration s, de température T, soumise à la pression p. On a par définition

$$\rho(s, p, T)\,v(s, p, T) = 1. \tag{7}$$

L'égalité précédente peut donc s'écrire

$$\Phi = \int_0^Z (\{\mathfrak{F}(s, p, T) + p\,v[(s, p, T)] + z\}\,\rho(s, p, T) + (P - p))\,dz,$$

ou bien, en posant

$$\Phi(s, p, T) = \mathfrak{F}(s, p, T) + p\,v(s, p, T), \tag{8}$$

$$\Phi = \int_0^Z \{[\Phi(s, p, T) + z]\,\rho(s, p, T) + P - p\}\,dz. \tag{9}$$

Telle est l'expression du potentiel thermodynamique qui va nous servir de point de départ.

Nous allons supposer qu'un poids de sel dm_2 quitte la tranche comprise entre les plans AB et CD, situés aux distances z_0 et $z_0 + dz$ du fond du vase pour se rendre dans la tranche comprise entre les plans CD et FG situés aux distances $z_0 + dz$ et $z_0 + 2\,dz$ du fond du vase, et nous allons étudier la variation que cette modification fait subir à la quantité Φ.

Pour cela, nous partagerons l'intégrale qui donne Φ en quatre parties.

Une première sera relative à la masse du liquide située au-dessous du plan AB. Elle sera donnée par l'expression

$$(10) \qquad \Phi_1 = \int_0^{z_0 - dz} \Big\{ [\Phi(s, p, T) + z]\,\rho(s, p, T) + P - p \Big\}\, dz.$$

Une seconde partie sera relative à la tranche ABCD. Si l'on désigne par s_0 la concentration de cette tranche, par p_0 la pression en un point du plan AB, elle aura pour valeur

$$(11) \qquad \Phi_2 = \Big\{ [\Phi(s_0, p_0, T) + z_0]\,\rho(s_0, p_0, T) + P - p_0 \Big\}\, dz.$$

Une troisième partie sera relative à la tranche CDFG. Si l'on désigne par s_1 la concentration de cette tranche, par p_1 la pression en un point du plan CD, si l'on pose en outre $z_0 + dz = z_1$, cette troisième partie aura pour valeur

$$(12) \qquad \Phi_3 = \Big\{ [\Phi(s_1, p_1, T) + z_1]\,\rho(s_1, p_1, T) + P - p_1 \Big\}\, dz.$$

La quatrième partie se rapporte à la masse du liquide située au-dessus du plan FG. Cette quatrième partie a pour valeur

$$(13) \qquad \Phi_4 = \int_{z_1 + dz}^{Z} \Big\{ [\Phi(s, p, T) + z]\,\rho(s, p, T) + P - p \Big\}\, dz.$$

On a alors

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4.$$

Dans la modification considérée, Φ éprouve une variation

$$(14) \qquad \delta\Phi = \delta\Phi_1 + \delta\Phi_2 + \delta\Phi_3 + \delta\Phi_4.$$

Calculons séparément les quatre variations qui figurent au second membre de cette égalité.

Considérons une tranche située au-dessous du plan AB. Sa concentration s, la hauteur z de sa base au-dessus du fond du vase, son épaisseur dz, la pression p en un point de sa base, demeurent invariables. On a donc, d'après l'égalité (10),

$$\delta\Phi_1 = 0. \tag{15}$$

Considérons la tranche ABCD. La distance z_0 de son plan de base au fond du vase demeure invariable. Il en est de même de la pression p_0 en un point du plan AB, pression qui est mesurée par le poids total du liquide situé au-dessus de AB.

La concentration s_0 de cette couche varie. D'après l'égalité (2), cette variation a pour valeur

$$\delta s_0 = -\frac{1}{m_1} dm_2.$$

Mais on a d'ailleurs

$$m_1 + m_2 = \rho(s_0, p_0, T)\, dz, \tag{16}$$

ou bien, en vertu de l'équation (2),

$$m_1 = \frac{\rho(s_0, p_0, T)}{1 + s_0} dz. \tag{17}$$

On a donc

$$\delta s_0 = -\frac{1 + s_0}{\rho(s_0, p_0, T)} \frac{dm_2}{dz}. \tag{18}$$

La hauteur dz de la couche ABCD varie également. On avait, en effet,

$$dz = (m_1 + m_2)\, v(s_0, p_0, T).$$

On a donc

$$\delta\, dz = -v(s_0, p_0, T)\, dm_2 + (m_1 + m_2) \frac{\partial v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0} \delta s_0,$$

ou bien, en vertu des égalités (16) et (18),

$$\delta\, dz = -v(s_0, p_0, T)\, dm_2 - (1 + s_0) \frac{\partial v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0} dm_2. \tag{19}$$

Enfin l'égalité (16) nous donne encore

$$\delta[\rho(s_0, p_0, T)\, dz] = -dm_2, \tag{20}$$

Les égalités (18), (19) et (20) nous permettent de déterminer $\delta\Phi_2$.

En effet, d'après l'égalité (11), nous avons

$$\begin{aligned}\delta\Phi_2 = &\frac{\partial\Phi(s_0, p_0, \mathrm{T})}{\partial s_0}\rho(s_0, p_0, \mathrm{T})\,dz\,\delta s_0 \\ &+[\Phi(s_0, p_0, \mathrm{T})+z_0]\,\delta[\rho(s_0, p_0, \mathrm{T})\,dz]+(\mathrm{P}-p_0)\delta\,dz,\end{aligned}$$

ou bien, en vertu des équations (18), (19) et (20),

$$(21)\quad \left\{\begin{aligned}\delta\Phi_2 = -\Big\{&(1+s_0)\frac{\partial\Phi(s_0, p_0, \mathrm{T})}{\partial s_0}+\Phi(s_0, p_0, \mathrm{T})+z_0 \\ &+(\mathrm{P}-p_0)\left[(1+s_0)\frac{\partial v(s_0, p_0, \mathrm{T})}{\partial s_0}+v(s_0, p_0, \mathrm{T})\right]\Big\}\,dm_2.\end{aligned}\right.$$

Considérons la tranche CDFG.

La hauteur z_1 du plan CD varie. Elle augmente de la quantité $\delta\,dz$ que nous avons calculée et exprimée par l'égalité (19).

On a, d'après cette égalité,

$$(22)\qquad \delta z_1 = -\left[(1+s_0)\frac{\partial v(s_0, p_0, \mathrm{T})}{\partial s_0}+v(s_0, p_0, \mathrm{T})\right]dm_2.$$

La pression p_1 en un point du plan CD, pression mesurée par le poids du liquide qui se trouve au-dessus de ce plan, varie. Elle augmente de

$$(23)\qquad \delta p_1 = dm_2.$$

Comme dans l'égalité (20), on a

$$(24)\qquad \delta[\rho(s_1, p_1, \mathrm{T})\,dz] = dm_2.$$

La concentration varie de

$$(25)\qquad \delta s_1 = \frac{1+s_1}{\rho(s_1, p, \mathrm{T})}\,\frac{dm_2}{dz}.$$

Enfin l'épaisseur dz de la couche varie. Il est aisé de voir que l'on a

$$\delta\,dz = v(s_1, p_1, \mathrm{T})\,dm_2+(m_1+m_2)\left[\frac{\partial v(s_1, p_1, \mathrm{T})}{\partial s_1}\delta s_1+\frac{\partial v(s_1, p_1, \mathrm{T})}{\partial p_1}\delta p_1\right],$$

ou bien, en vertu des équations (16), (24), (25),

$$(26)\quad \left\{\begin{aligned}\delta\,dz = &\left[(1+s_1)\frac{\partial v(s_1, p_1, \mathrm{T})}{\partial s_1}+v(s_1, p_1, \mathrm{T})\right]dm_2 \\ &+\rho(s_1, p_1, \mathrm{T})\frac{\partial v(s_1, p_1, \mathrm{T})}{\partial p_1}\,dz\,dm_2.\end{aligned}\right.$$

Les égalités (22), (23), (24), (25), (26) permettent de calculer $\delta\Phi_3$. En effet, en vertu de l'égalité (12), on a

$$\delta\Phi_3 = \left[\frac{\partial\,\Phi(s_1, p_1, T)}{\partial s_1}\delta s_1 + \frac{\partial\,\Phi(s_1, p_1, T)}{\partial p_1}\delta p_1 + \delta z_1\right]\rho(s_1, p_1, T)\,dz$$
$$+ [\Phi(s_1, p_1, T) + z_1]\,\delta[\rho(s_1, p_1, T)\,dz] + (P - p_1)\delta\,dz - \delta p_1\,dz,$$

ou bien, en vertu des égalités (22), (23), (24), (25) et (26),

$$(27)\quad \left\{\begin{aligned} \delta\Phi_3 = \Big\{&(1+s_1)\frac{\partial\,\Phi(s_1, p_1, T)}{\partial s_1} + \Phi(s_1, p_1, T) \\ &+ z_1 + (P - p_1)\left[(1+s_1)\frac{\partial\,v(s_1, p_1, T)}{\partial s_1} + v(s_1, p_1, T)\right]\Big\}\,dm_2 \\ &+\Big\{\frac{\partial\,\Phi(s_1, p_1, T)}{\partial p_1}\rho(s_1, p_1, T) - 1 + (P - p_1)\,\rho(s_1, p_1, T)\frac{\partial\,v(s_1, p_1, T)}{\partial p_1} \\ &- \rho(s_1, p_1, T)\left[(1+s_0)\frac{\partial\,v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0} + v(s_0, p_0, T)\right]\Big\}\,dm_2\,dz. \end{aligned}\right.$$

Formons de suite la quantité $\delta\Phi_2 + \delta\Phi_3$ en remarquant :

1° Que l'on a

$$s_1 = s_0 + \frac{ds_0}{dz}\,dz,$$

2° Que l'on a

$$p_1 = p_0 - \rho(s_0, p_0, T)\,dz.$$

3° Que l'on a, d'après les propriétés fondamentales du potentiel thermodynamique,

$$\frac{\partial\,\Phi(s_1, p_1, T)}{\partial p_1} = v(s_1, p_1, T), \qquad \frac{\partial\,\Phi(s_0, p_0, T)}{\partial p_0} = v(s_0, p_0, T),$$

et que l'on a d'ailleurs

$$v(s_1, p_1, T)\,\rho(s_1, p_1, T) = 1, \qquad v(s_0, p_0, T)\,\rho(s_0, p_0, T) = 1;$$

conservons seulement les termes de l'ordre de $dz\,dm_2$ et point ceux d'ordre supérieur, et nous trouverons le résultat suivant :

$$(28)\quad \left\{\begin{aligned} \delta\Phi_2 + \delta\Phi_3 = \Big\{&\frac{\partial}{\partial s_0}\left[\Phi(s_0, p_0, T) + (1+s_0)\frac{\partial\,\Phi(s_0, p_0, T)}{\partial s_0}\right]\frac{ds_0}{dz} \\ &+ (P - p_0)\frac{\partial}{\partial s_0}\left[v(s_0, p_0, T) + (1+s_0)\frac{\partial\,v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0}\right]\frac{ds_0}{dz} \\ &- (1+s_0)\frac{\partial\,v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0}\rho(s_0, p_0, T) \\ &- (1+s_0)(P - p_0)\frac{\partial^2\,v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0\,\partial p_0}\rho(s_0, p_0, T)\Big\}\,dz\,dm_2. \end{aligned}\right.$$

Il ne nous reste plus qu'à évaluer le terme $\delta\Phi_4$.

Considérons une tranche située au-dessus du plan $z_1 + dz$. La concentration de cette tranche, son épaisseur, la pression en un point de sa base, demeurent invariables.

Seule, la distance de la base au fond du vase varie; sa variation δz est la somme des accroissements d'épaisseur des tranches ABCD et CDFG. On a donc, d'après l'équation (19),

$$\begin{aligned}\delta z = \Big[(1 + s_1)\frac{\partial v(s_1, p_1, T)}{\partial s_1} \\ + v(s_1, p_1, T) - (1 + s_0)\frac{\partial v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0} - v(s_0, p_0, T)\Big] dm_2 \\ + \rho(s_1, p_1, T)\frac{\partial v(s_1, p_1, T)}{\partial p_1} dz\, dm_2,\end{aligned}$$

ou bien, en négligeant les termes d'ordre supérieur à $dz\, dm_2$,

$$(29)\quad \left\{\begin{aligned}\delta z = \Big\{\frac{\partial}{\partial s_0}\Big[(1 + s_0)\frac{\partial v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0} + v(s_0, p_0, T)\Big]\frac{ds_0}{dz} \\ - (1 + s_0)\frac{\partial^2 v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0\, \partial p_0}\rho(s_0, p_0, T)\Big\} dz\, dm_2.\end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (13) et (29), on a

$$\begin{aligned}\delta\Phi_4 = \Big\{\frac{\partial}{\partial s_0}\Big[(1 + s_0)\frac{\partial v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0} + v(s_0, p_0, T)\Big]\frac{ds_0}{dz} \\ - (1 + s_0)\frac{\partial^2 v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0\, \partial p_0}\rho(s_0, p_0, T)\Big\} dz\, dm_2 \int_{z_1 + dz}^{Z}\rho(s, p, T)\, dz.\end{aligned}$$

Mais, aux termes près de l'ordre de dz, on a

$$P - p_0 = -\int_{z_1 + dz}^{Z}\rho(s, p, T)\, dz.$$

On a donc finalement

$$(30)\quad \left\{\begin{aligned}\delta\Phi_4 = -(P - p_0)\Big\{\frac{\partial}{\partial s_0}\Big[(1 + s_0)\frac{\partial v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0} + v(s_0, p_0, T)\Big]\frac{ds_0}{dz} \\ - (1 + s_0)\frac{\partial^2 v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0\, \partial p_0}\rho(s_0, p_0, T)\Big\} dz\, dm_2.\end{aligned}\right.$$

Les égalités (14), (15), (28) et (30) donnent alors ce résultat

très simple

$$(31)\quad \begin{cases} \delta\Phi = \Big\{ \dfrac{\partial}{\partial s_0} \left[\Phi(s_0, p_0, T) + (1+s_0) \dfrac{\partial \Phi(s_0, p_0, T)}{\partial s_0} \right] \dfrac{ds_0}{dz} \\ \qquad - (1+s_0) \dfrac{\partial v(s_0, p_0, T)}{\partial s_0} \rho(s_0, p_0, T) \Big\} dz\, dm_2. \end{cases}$$

La condition d'équilibre cherchée s'obtiendra en exprimant que cette variation est égale à o. Si donc nous remarquons que

$$\rho(s_0, p_0, T) = \frac{1}{v(s_0, p_0, T)},$$

et si nous supprimons l'indice o devenu désormais inutile, nous trouverons la condition d'équilibre que voici :

$$(32)\quad \frac{\partial}{\partial s}\left[\Phi(s, p, T) + (1+s) \frac{\partial \Phi(s, p, T)}{\partial s} \right] \frac{ds}{dz} = (1+s) \frac{\partial \log v(s, p, T)}{\partial s}.$$

Le premier membre de cette égalité peut se mettre sous une autre forme.

Considérons une solution de concentration s renfermant un poids M_1 d'eau et un poids M_2 de sel, en sorte que l'on ait

$$s = \frac{M_2}{M_1}.$$

Supposons-la soumise en tous ses points à la pression normale et uniforme p. Son potentiel thermodynamique sous la pression constante p est une fonction homogène et du premier degré de M_1 et M_2 donnée par l'égalité

$$(33)\quad \Phi = (M_1 + M_2)\, \Phi(s, p, T).$$

Si nous posons

$$(34)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \Phi}{\partial M_1} = f_1(s, p, T), \\ \dfrac{\partial \Phi}{\partial M_2} = f_2(s, p, T), \end{cases}$$

le théorème d'Euler nous donnera les relations

$$(35)\quad \Phi = M_1 f_1(s, p, T) + M_2 f_2(s, p, T),$$

$$(36)\quad \frac{\partial f_1(s, p, T)}{\partial s} + s \frac{\partial f_2(s, p, T)}{\partial s} = 0.$$

Enfin, on aura, en vertu d'inégalités constamment employées

dans la théorie du potentiel Thermodynamique,

$$(37)\qquad \frac{\partial f_1(s, p, T)}{\partial s} < 0, \qquad \frac{\partial f_2(s, p, T)}{\partial s} > 0.$$

Ces principes rappelés, envisageons l'égalité (33). Elle nous donne

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M_1} = \Phi(s, p, T) + \frac{\partial \Phi(s, p, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_1}(M_1 + M_2),$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M_2} = \Phi(s, p, T) + \frac{\partial \Phi(s, p, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_2}(M_1 + M_2).$$

Mais on a

$$\frac{\partial s}{\partial M_1} = -\frac{M_2}{M_1^2}, \qquad \frac{\partial s}{\partial M_2} = \frac{1}{M_1}$$

et, par conséquent,

$$(M_1 + M_2)\frac{\partial s}{\partial M_1} = -s(1 + s),$$

$$(M_1 + M_2)\frac{\partial s}{\partial M_2} = 1 + s,$$

en sorte que les égalités précédentes deviennent, en tenant compte des égalités (34),

$$(38)\qquad \begin{cases} f_1(s, p, T) = \Phi(s, p, T) - s(1 + s)\dfrac{\partial \Phi(s, p, T)}{\partial s}, \\ f_2(s, p, T) = \Phi(s, p, T) + (1 + s)\dfrac{\partial \Phi(s, p, T)}{\partial s}. \end{cases}$$

En vertu de ces égalités (38), l'égalité (32) devient

$$(39)\qquad \frac{\partial f_2(s, p, T)}{\partial s}\frac{ds}{dz} = (1 + s)\frac{\partial \log v(s, p, T)}{\partial s}.$$

D'après la seconde des inégalités (37), le coefficient de $\frac{ds}{dz}$ est toujours positif; $\frac{ds}{dz}$ a donc le signe du second membre qui lui-même a le signe $\frac{\partial v(s, p, T)}{\partial s}$. On arrive donc de suite à la conclusion que voici :

Si la solution devient plus dense en même temps qu'elle se concentre, la concentration croît lorsqu'on étudie des couches de plus en plus profondes du liquide; l'inverse a lieu si la solution, en se concentrant, devient moins dense.

On peut encore donner à l'égalité (39) une autre forme. Cette autre forme aura l'avantage de conduire à des formules approchées permettant de relier $\frac{ds}{dz}$ à des quantités directement accessibles à l'expérience.

Soit ϖ la tension de vapeur saturée d'une dissolution de concentration s à la température T. Nous pourrons écrire

$$(40) \qquad f_2(s, p, \mathrm{T}) = f_2(s, \varpi, \mathrm{T}) + \int_\varpi^p \frac{\partial f_2(s, \varpi, \mathrm{T})}{\partial p} dp.$$

En vertu de la seconde égalité (38), nous pouvons écrire

$$\int_\varpi^p \frac{\partial f_2(s, p, \mathrm{T})}{\partial p} dp = \int_\varpi^p \left[\frac{\partial \Phi(s, p, \mathrm{T})}{\partial p} + (1+s) \frac{\partial^2 \Phi(s, p, \mathrm{T})}{\partial s \, \partial p} \right] dp.$$

Mais, d'après les propriétés fondamentales du potentiel thermodynamique, on a

$$\frac{\partial \Phi(s, p, \mathrm{T})}{\partial p} = v(s, p, \mathrm{T}).$$

L'égalité précédente devient donc

$$(41) \qquad \int_\varpi^p \frac{\partial f_2(s, p, \mathrm{T})}{\partial p} dp = \int_\varpi^p \left[v(s, p, \mathrm{T}) + (1+s) \frac{\partial v(s, p, \mathrm{T})}{\partial s} \right] dp.$$

D'autre part, en vertu de l'égalité (36), on a

$$(42) \qquad \frac{\partial f_2(s, \varpi, \mathrm{T})}{\partial s} = -\frac{1}{s} \frac{\partial f_1(s, \varpi, \mathrm{T})}{\partial s}.$$

Soit $\psi(\varpi, \mathrm{T})$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante ϖ et à la température T de l'unité de poids de vapeur d'eau. La tension ϖ est déterminée par la relation

$$(43) \qquad f_1(s, \varpi, \mathrm{T}) = \psi(\varpi, \mathrm{T}).$$

De cette relation, on déduit

$$(44) \qquad \frac{\partial f_1(s, \varpi, \mathrm{T})}{\partial s} = \left[\frac{\partial \psi(\varpi, \mathrm{T})}{\partial \varpi} - \frac{\partial f_1(s, \varpi, \mathrm{T})}{\partial \varpi} \right] \frac{\partial \varpi(s, \mathrm{T})}{\partial s}.$$

Soit $\mathrm{V}(\varpi, \mathrm{T})$ le volume de l'unité de poids de la vapeur d'eau

sous la pression ϖ, à la température T. On a

$$(45) \qquad V(\varpi, T) = \frac{\partial \psi(\varpi, T)}{\partial \varpi}.$$

D'après la première égalité (38), on a

$$\frac{\partial f_1(s, \varpi, T)}{\partial \varpi} = \frac{\partial \Phi(s, \varpi, T)}{\partial \varpi} - s(1+s)\frac{\partial^2 \Phi(s, \varpi, T)}{\partial \varpi \, \partial s},$$

ou bien, à cause de la relation

$$v(s, \varpi, T) = \frac{\partial \Phi(s, \varpi, T)}{\partial \varpi},$$

$$(46) \qquad \frac{\partial f_1(s, \varpi, T)}{\partial \varpi} = v(s, \varpi, T) - s(1+s)\frac{\partial v(s, \varpi, T)}{\partial s}.$$

Les égalités (42), (44), (45), (47) donnent

$$(47) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial f_2(s, \varpi, T)}{\partial s} \\ &\quad = -\frac{1}{s}\left[V(\varpi, T) - v(s, \varpi, T) + s(1+s)\frac{\partial v(s, \varpi, T)}{\partial s}\right]\frac{\partial \varpi(s, T)}{\partial s}. \end{aligned} \right.$$

En vertu des égalités (40), (41) et (47), l'égalité (39) devient

$$(48) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\frac{ds}{dz}\left\{\int_{\varpi}^{p} \frac{\partial}{\partial s}\left[v(s, p, T) + (1+s)\frac{\partial v(s, p, T)}{\partial s}\right] dp \right. \\ &\qquad \left. - \frac{1}{s}\left[V(\varpi, T) - v(s, \varpi, T) + s(1+s)\frac{\partial v(s, \varpi, T)}{\partial s}\right]\frac{\partial \varpi(s, T)}{\partial s}\right\} \\ &\quad = (1+s)\frac{\partial \log v(s, p, T)}{\partial s}. \end{aligned} \right.$$

Cette égalité est rigoureusement exacte. On en peut déduire des formules approchées intéressantes.

Supposons, en premier lieu, que l'on néglige la compressibilité de la dissolution; $v(s, p, T)$ deviendra une quantité indépendante de T, que nous désignerons par $v(s, T)$, et la formule précédente deviendra

$$(49) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\frac{ds}{dz}\left\{(p - \varpi)\frac{\partial}{\partial s}\left[v(s, T) + (1+s)\frac{\partial v(s, T)}{\partial s}\right] \right. \\ &\qquad \left. - \frac{1}{s}\left[V(\varpi, T) - v(s, T) + s(1+s)\frac{\partial v(s, T)}{\partial s}\right]\frac{\partial \varpi(s, T)}{\partial s}\right\} \\ &\quad = (1+s)\frac{\partial \log v(s, T)}{\partial s}. \end{aligned} \right.$$

Si de plus le volume du liquide est négligeable devant celui de la vapeur et si $(p - \varpi)$ n'est point trop considérable, cette formule pourra à son tour être remplacée par

$$(50) \qquad V(\varpi, T) \frac{\partial \varpi(s, T)}{\partial s} \frac{ds}{dz} = -s(1+s) \frac{\partial \log v(s, T)}{\partial s}.$$

Cette formule (50) permet de calculer approximativement $\frac{ds}{dz}$.

Elle met en évidence ce fait que $\frac{ds}{dz}$ est une quantité qui échappe, par son extrême petitesse, à toute détermination expérimentale.

Les formules (49) et (50) sont analogues, à la notation près, aux formules (2) et (3) du Mémoire de MM. Gouy et Chaperon *Sur la concentration des dissolutions par la pesanteur* [1], mais elles ne leur sont pas identiques. Ainsi la formule (3) de MM. Gouy et Chaperon s'écrirait avec nos notations

$$(51) \qquad \varpi \frac{\partial V(\varpi, T)}{\partial \varpi} \frac{\partial \varpi(s, T)}{\partial s} \frac{ds}{dz} = s(1+s) \frac{\partial \log v(s, T)}{\partial s}.$$

Si l'on compare les deux égalités (50) et (51), on voit qu'elles ne sont identiques que si l'on a

$$\varpi \frac{\partial V(\varpi, T)}{\partial \varpi} = -V(\varpi, T),$$

ce qui entraîne

$$\varpi V(\varpi, T) = \text{const.},$$

égalité qui exprime que la vapeur considérée suit la loi de Mariotte.

Or MM. Gouy et Chaperon ont obtenu l'égalité (51) sans faire aucune hypothèse sur la loi de compressibilité de la vapeur. L'égalité obtenue par eux n'étant au contraire exacte que moyennant l'hypothèse que la vapeur suit la loi de Mariotte, il faut en conclure que le raisonnement employé par eux présente quelque point inexact.

Ce point n'est pas malaisé à découvrir.

La méthode suivie par MM. Gouy et Chaperon consiste à

---

[1] Gouy et Chaperon, *Sur la concentration des dissolutions par la pesanteur* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XII, p. 389; 1887).

appliquer le principe de Carnot-Clausius à un cycle fermé *réversible*. Pour former ce cycle, on enlève de l'eau par vaporisation à une portion de la dissolution à un certain niveau, on comprime la vapeur de manière à lui donner la tension de vapeur saturée qui correspond à un autre niveau, on condense la vapeur en présence d'une autre portion de la dissolution située à ce dernier niveau; « la diffusion, disent MM. Gouy et Chaperon, agira ensuite et fermera le cycle. »

Cette dernière proposition renferme le point erroné que nous voulions signaler. L'opération dont elle parle n'est pas une opération réversible.

Lorsque, dans la dissolution, toutes les couches ont exactement la concentration qui correspond à l'équilibre, le passage par diffusion d'une quantité infiniment petite d'eau de l'une à l'autre est un phénomène réversible; mais il n'en est pas de même lorsque la dissolution n'est point en équilibre. Or, dans l'opération de MM. Gouy et Chaperon, les conditions de l'équilibre ne sont plus satisfaites; la portion de la dissolution à laquelle on a enlevé de l'eau par distillation est trop saturée; la portion où l'on a condensé la vapeur est trop diluée. On nous objectera, il est vrai, que, si la quantité d'eau enlevée par distillation est infiniment petite, les conditions d'équilibre sont infiniment près d'être réalisées. Toutes les quantités qui mesurent l'écart entre l'état du système et l'état d'équilibre sont alors du même ordre que la quantité d'eau enlevée; par conséquent, dans le cycle isothermique imaginé par MM. Gouy et Chaperon, la somme des travaux externes doit être un infiniment petit du même ordre que la quantité d'eau enlevée. Mais, chacun des termes qui composent cette somme est lui-même un infiniment petit de cet ordre. On n'a donc pas le droit d'écrire que cette somme est égale à o.

L'erreur sur laquelle nous venons d'appeler l'attention ne se rencontre point pour la première fois dans le Mémoire de MM. Gouy et Chaperon : on la trouve déjà dans le premier travail où ait été employé un cycle analogue à celui qu'ont étudié MM. Gouy et Chaperon; et l'importance de la question théorique traitée dans ce Mémoire, le nom illustre de l'auteur lui donnent une gravité particulière. Il s'agit du Mémoire de G. Kirchhoff

sur la Théorie mécanique de la chaleur (¹). Kirchhoff applique dans ce Mémoire des équations, démontrées seulement pour les phénomènes réversibles au mélange d'une certaine quantité d'eau pure avec une dissolution, phénomène essentiellement non réversible.

Cette erreur se retrouve également dans le Mémoire de M. Helmholtz sur les courants produits par des différences de concentration, Mémoire dont l'importance a été si grande pour l'avancement de la théorie de la pile voltaïque (²).

Nous nous contentons de citer ces deux exemples, mais nous pourrions aisément déceler la présence du même défaut dans presque toutes les applications qui ont été faites du principe de Carnot aux dissolutions.

Nous avons montré comment la méthode du potentiel thermodynamique permettait d'étudier ces questions en évitant le point défectueux qui nous occupe. Nous avons appliqué cette méthode à la chaleur de dilution, à la chaleur de dissolution, aux courants produits par des différences de concentration (³). Cette application met en évidence un fait qui explique comment l'erreur que nous signalons est demeurée jusqu'ici inaperçue. L'écart entre les formules exactes données par la méthode du potentiel thermodynamique et les formules erronées que donne l'application du principe de Carnot-Clausius à un cycle non réversible du genre de celui qu'ont étudié MM. Gouy et Chaperon devient égale à o si l'on néglige le volume spécifique du liquide devant celui de la vapeur et si l'on applique à la vapeur d'eau la loi de Mariotte.

Grâce à cette circonstance, la méthode erronée dont il s'agit a conduit à des formules fort utiles. Mais une erreur de principe est-elle négligeable parce que, dans un cas particulier, son importance numérique est faible?

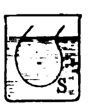
(¹) G. Kirchhoff, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (*Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CIII; 1858. *G. Kirchhoff's gesammelte Abhandlungen*, p. 454).

(²) H. Helmholtz, *Ueber galvanische Ströme verursacht durch Concentrationsunterschiede* (*Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. III, p. 201; 1877. *Helmholtz wissenschaftliche Abhandlungen*, t. I, p. 840).

(³) *Le Potentiel thermodynamique* (1886). *Sur quelques formules relatives aux dissolutions salines* (*Annales de l'École Normale supérieure*, 3ᵉ série, t. IV, p. 381; 1887).

Nous avons établi les conditions d'équilibre précédentes en supposant la dissolution enfermée en un vase cylindrique. Il nous reste à prouver qu'elle est indépendante de la forme du vase. Pour le démontrer, envisageons un vase cylindrique aussi grand que nous le voudrons (*fig.* 2). Il renferme une dissolution en équilibre.

Fig. 2.



libre. Traçons une surface de forme quelconque S, fermée ou ouverte à la surface de niveau de la solution. Solidifions les parties du liquide situées hors de la surface S. L'équilibre ne sera pas troublé. La dissolution, qui vérifiait les conditions d'équilibre dans un vase cylindrique, les vérifiera encore dans le vase de forme quelconque ainsi produit.

CHAPITRE II.

Influence de la pesanteur sur la hauteur osmotique.

Abordons maintenant l'étude de la hauteur osmotique en tenant compte de la variation que présente à différents niveaux la concentration de la dissolution.

Imaginons un osmomètre OAB, rempli de dissolution jusqu'au niveau PQ (*fig.* 3) et plongeant dans une cuve remplie d'eau jusqu'au niveau $\alpha\beta$. Soit P la pression qui s'exerce en un point de la surface libre de l'eau dans la cuve. Soit P' la pression qui s'exerce en un point de la surface libre PQ de la dissolution dans l'osmomètre.

Les forces extérieures qui agissent sur le système admettent un potentiel, si les deux pressions P et P' sont maintenues constantes. Si l'on désigne par V le volume de l'eau renfermée dans la cuve, par V' le volume du liquide dans l'osmomètre, par z la hauteur d'un poids dm du liquide au-dessus d'un plan horizontal arbitraire, ce potentiel aura pour valeur

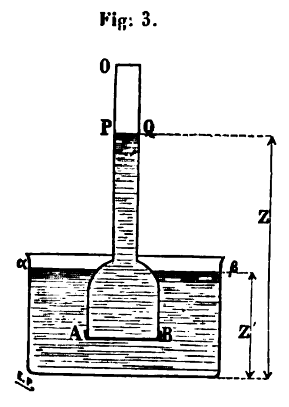
$$\Omega = PV + P'V' + \int z\,dm$$

Le système admet alors un potentiel thermodynamique donné par l'égalité

$$\Phi = E(U - TS) + PV + P'V' + \int z\,dm. \tag{52}$$

Nous allons supposer qu'un poids d'eau dm_1 passe de la cuve dans l'osmomètre au travers de la membrane pour se mélanger à la dissolution contenue dans l'osmomètre; nous chercherons la variation $\delta\Phi$ subie par la quantité Φ, et nous écrirons que, pour l'équilibre, la quantité $\delta\Phi$ doit être égale à o.

Fig. 3.



L'enlèvement de la cuve d'un poids d'eau dm_1 ferait varier la quantité Φ de $\delta_1\Phi$, $\delta_1\Phi$ étant facile à calculer.

Soit $\Psi(P', T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de poids d'eau sous la pression constante P' à la température T. Soit Z' la hauteur de la surface $\alpha\beta$ au-dessus du plan origine des z. Nous aurons

$$\delta_1\Phi = -[\Psi(P', T) + Z']\,dm_1. \tag{53}$$

Le mélange à la dissolution contenue dans l'osmomètre d'un poids d'eau dm_1 fait varier de $\delta_2\Phi$ la quantité Φ donnée par l'égalité (52) et la variation $\delta\Phi$ que nous cherchons à calculer a pour valeur

$$\delta\Phi = \delta_1\Phi + \delta_2\Phi. \tag{54}$$

La propriété fondamentale de la quantité $\delta_2\Phi$, sur laquelle nous insisterons tout d'abord, est la suivante :

Lorsque la dissolution contenue dans l'osmomètre remplit les conditions d'équilibre indiquées au Chapitre précédent, la quantité $\delta_2\Phi$ ne dépend pas de la manière dont le poids d'eau dm_1 se distribue à l'intérieur de l'osmomètre.

Divisons l'osmomètre en n couches infiniment minces que nous numérotons à partir du bas, c'est-à-dire de la membrane. Dans une première distribution, la couche d'ordre q reçoit une quantité d'eau $\lambda_q\, dm_1$; dans la seconde, la même couche reçoit une quantité d'eau $\lambda'_q\, dm_1$.

On peut passer de la première distribution à la seconde de la manière suivante : la première couche cède à la deuxième une quantité d'eau

$$(\lambda_1 - \lambda'_1)\, dm_1;$$

la deuxième cède à la troisième un poids d'eau

$$[(\lambda_1 - \lambda'_1) + (\lambda_2 - \lambda'_2)]\, dm_1;$$

la tranche d'ordre $(q-1)$ cède à la tranche d'ordre q

$$[(\lambda_1 - \lambda'_1) + (\lambda_2 - \lambda'_2) + \ldots + (\lambda_{q-1} - \lambda'_{q-1})]\, dm_1;$$

enfin l'avant-dernière cède à la dernière

$$[(\lambda_1 - \lambda'_1) + (\lambda_2 - \lambda'_2) + \ldots + (\lambda_{q-1} - \lambda'_{q-1}) + \ldots + (\lambda_{n-1} - \lambda'_{n-1})]\, dm_1.$$

Or chacune des modifications en question est une modification du genre de celle que nous avons étudiée au précédent Chapitre.

Elle laisse invariable, si l'équilibre est établi, le potentiel thermodynamique de la dissolution renfermée dans l'osmomètre et soumise à la pesanteur et à la pression constante P. La proposition que nous voulions démontrer est donc établie.

La quantité $\delta_2\Phi$ étant indépendante de la manière dont nous mélangeons le poids d'eau dm_1 à la dissolution que renferme l'osmomètre, nous allons effectuer ce mélange de la manière qui nous conduira le plus rapidement aux relations que nous nous proposons d'obtenir.

Nous mélangerons exclusivement le poids d'eau dm_1 avec la *dernière* tranche de l'osmomètre. Si nous désignons par S la concentration au sommet de l'osmomètre, par Z la distance du plan PQ au plan origine des Z, nous aurons, en conservant les

notations définies par les égalités (34);

$$(55)\qquad \delta_2\Phi = [f_1(S, P, T) + Z]\, dm_1.$$

Moyennant les égalités (53) et (55), l'égalité (54) devient

$$\delta\Phi = [f_1(S, P, T) - \Psi(P', T) + Z - Z']\, dm_1,$$

et la condition d'équilibre devient

$$(56)\qquad Z - Z' = -[f_1(S, P, T) - \Psi(P', T)].$$

Telle est la formule qui détermine la hauteur osmotique *en fonction de la concentration de la dissolution au sommet de l'osmomètre.*

Cette formule est rigoureuse. Si l'on néglige les dérivées partielles de f_1 et Ψ par rapport à la pression, dérivées qui sont de l'ordre des volumes spécifiques des liquides, on obtient la formule approchée

$$Z - Z' = \Psi(T) - f_1(S, T).$$

On en déduit aisément que la hauteur osmotique dépend uniquement de la concentration de la dissolution au sommet de l'osmomètre, et point de la nature de la membrane, de la forme de l'osmomètre et de la profondeur à laquelle il est immergé; que cette hauteur est toujours positive et croît avec la concentration de la dissolution; ces résultats généraux sont pleinement d'accord avec ceux obtenus par MM. Gouy et Chaperon.

Reprenons l'équation (56) et transformons-la.

Soit $\varpi(S, T)$ la tension de vapeur saturée d'une dissolution de concentration S à la température T; soit $\Pi(T)$ la tension de vapeur saturée de l'eau pure à la même température. Nous avons

$$(57)\qquad \Psi(P', T) = \int_{\Pi}^{P'} \frac{\partial \Psi(p, T)}{\partial p}\, dp + \Psi(\Pi, T),$$

$$(58)\qquad f_1(S, P, T) = \int_{\varpi}^{P} \frac{\partial f_1(S, p, T)}{\partial p}\, dp + f_1(S, \varpi, T).$$

D'après une propriété connue du potentiel thermodynamique, on a

$$(59)\qquad \frac{\partial \Psi(p, T)}{\partial p} = u(p, T),$$

$u(p, \mathrm{T})$ étant le volume de l'unité de poids d'eau pure sous la pression p à la température T.

D'après l'égalité (46), on a

$$(60) \qquad \frac{\partial f_1(\mathrm{S}, p, \mathrm{T})}{\partial p} = v(\mathrm{S}, p, \mathrm{T}) - \mathrm{S}(1-\mathrm{S})\frac{\partial v(\mathrm{S}, p, \mathrm{T})}{\partial \mathrm{S}}.$$

Enfin on a, d'après l'égalité (43),

$$(61) \quad \begin{cases} f_1(\mathrm{S}, \varpi, \mathrm{T}) - \Psi(\Pi, \mathrm{T}) \\ \quad = \psi(\varpi, \mathrm{T}) - \psi(\Pi, \mathrm{T}) = \int_\Pi^\varpi \frac{\partial \psi(p, \mathrm{T})}{\partial p} dp = \int_\Pi^\varpi \mathrm{V}(p, \mathrm{T})\, dp. \end{cases}$$

En vertu des égalités (57), (58), (59), (60) et (61), l'égalité (56) devient

$$(62) \quad \begin{cases} \mathrm{Z} - \mathrm{Z}' = \int_\Pi^{\mathrm{P}'} u(p, \mathrm{T})\, dp \\ \qquad - \int_\varpi^{\mathrm{P}} \left[v(\mathrm{S}, p, \mathrm{T}) - \mathrm{S}(1-\mathrm{S})\frac{\partial v(\mathrm{S}, p, \mathrm{T})}{\partial \mathrm{S}} \right] dp \\ \qquad + \int_\varpi^\Pi \mathrm{V}(p, \mathrm{T})\, dp. \end{cases}$$

Cette formule va nous conduire à une importante conséquence.

Supposons que l'atmosphère qui entoure l'osmomètre soit formée uniquement de vapeur d'eau; qu'au niveau $\alpha\beta$ cette vapeur ait la tension de vapeur saturée de l'eau pure à la température T, ce qui s'exprime par l'égalité

$$(63) \qquad \mathrm{P}' = \Pi(\mathrm{T}).$$

Supposons en outre que l'équilibre hydrostatique soit établi dans la masse de vapeur. Quelle sera la pression P de cette vapeur en un point du plan PQ?

Si p est la pression dans la masse de vapeur en un point de hauteur z, si $\mathrm{D}(p, \mathrm{T})$ est le poids spécifique de la vapeur sous la pression p, à la température T, on aura

$$dz = -\frac{dp}{\mathrm{D}(p, \mathrm{T})} = -\mathrm{V}(p, \mathrm{T})\, dp.$$

On en déduit

$$(64) \qquad \mathrm{Z} - \mathrm{Z}' = \int_{\mathrm{P}}^{\Pi} \mathrm{V}(p, \mathrm{T})\, dp.$$

En vertu des égalités (63) et (64), l'égalité (62) donne

$$o = \int_{\varpi}^{P} \left[V(p, T) - v(S, p, T) + s(1+s) \frac{\partial v(S, p, T)}{\partial S} \right] dp.$$

L'élément sous le signe $\int$ étant certainement positif, cette égalité entraîne

$$P = \varpi. \tag{65}$$

Ainsi, *au niveau* PQ, *la vapeur a précisément la tension de la vapeur saturée de la dissolution qui se trouve au sommet de l'osmomètre*. C'est l'une des propositions fondamentales de MM. Gouy et Chaperon. Elle se trouve ainsi démontrée en toute rigueur.

Les égalités (64) et (65) donnent aussi en toute rigueur cette relation très simple

$$Z - Z' = \int_{\varpi}^{\Pi} V(p, T)\, dp.$$

Les résultats que nous venons de trouver jusqu'ici ne diffèrent pas de ceux obtenus par MM. Gouy et Chaperon lorsqu'on applique à la vapeur d'eau la loi de Mariotte et que l'on néglige le volume spécifique du liquide devant celui de la vapeur. Ils en diffèrent dans tout autre cas, conformément à ce qui a été indiqué dans ce qui précède.

Les résultats que nous avons obtenus jusqu'ici semblent en complète contradiction avec ceux que nous avons obtenus dans notre travail précédent sur la hauteur osmotique, en supposant homogène la dissolution contenue dans l'osmomètre. Il semble donc que cette hypothèse conduise non pas à des résultats approchés, mais à des résultats absurdes, conformément à l'idée qui domine les travaux de MM. Gouy et Chaperon. Nous allons voir qu'il n'en est rien.

Les formules précédentes relient la hauteur osmotique à la *concentration de la couche la plus élevée* dans l'osmomètre. Or cette concentration serait difficilement accessible à l'expérience. Ce que l'expérience peut déterminer le plus aisément, c'est la *concentration moyenne* de la dissolution renfermée dans l'osmomètre, c'est-à-dire le rapport σ du poids total M_2 de sel au poids

total M_1 d'eau qu'elle renferme. Les seules formules vraiment utiles sont celles qui relieraient la hauteur osmotique à cette concentration moyenne.

Cherchons ces formules.

Soit $dx\,dy\,dz$ un élément de volume de la dissolution, de concentration s, soumis à la pression p. Cet élément a un poids

$$\rho(s, p, \mathrm{T})\,dx\,dy\,dz.$$

Il renferme un poids d'eau

$$\frac{1}{1+s}\rho(s, p, \mathrm{T})\,dx\,dy\,dz$$

et un poids de sel

$$\frac{s}{1+s}\rho(s, p, \mathrm{T})\,dx\,dy\,dz.$$

On a donc

$$\mathrm{M}_1 = \iiint \frac{1}{1+s}\rho(s, p, \mathrm{T})\,dx\,dy\,dz,$$

$$\mathrm{M}_2 = \iiint \frac{s}{1+s}\rho(s, p, \mathrm{T})\,dx\,dy\,dz$$

et, par conséquent,

$$(66) \qquad \sigma = \frac{\displaystyle\iiint \frac{s}{1+s}\rho(s, p, \mathrm{T})\,dx\,dy\,dz}{\displaystyle\iiint \frac{1}{1+s}\rho(s, p, \mathrm{T})\,dx\,dy\,dz}.$$

En remplaçant s par la valeur obtenue en intégrant l'égalité (48), on aurait la relation qui lie σ à S.

Supposons la concentration assez peu variable avec la hauteur pour que, dans le développement en série de $(s - \mathrm{S})$, on puisse se limiter au premier terme.

Nous aurons

$$(67) \qquad s = \mathrm{S} - (\mathrm{Z} - z)\frac{ds}{dz}.$$

Au même degré d'approximation, $\frac{ds}{dz}$ peut être regardé comme indépendant de z.

En vertu de ces approximations, nous aurons

$$\begin{aligned}\iiint \frac{s}{1+s}\rho(s,p,\mathrm{T})\,dx\,dy\,dz \\ = \mathrm{S}\iiint \frac{\rho(s,p,\mathrm{T})}{1+s}\,dx\,dy\,dz - \mathrm{Z}\frac{ds}{dz}\iiint \frac{\rho(s,p,\mathrm{T})}{1+s}\,dx\,dy\,dz \\ + \frac{ds}{dz}\iiint z\,\frac{\rho(s,p,\mathrm{T})}{1+s}\,dx\,dy\,dz.\end{aligned}$$

Moyennant cette égalité, l'égalité (66) devient

$$(68)\qquad \sigma = \mathrm{S} - \mathrm{Z}\frac{ds}{dz} + \frac{ds}{dz}\,\frac{\displaystyle\iiint z\,\frac{\rho(s,p,\mathrm{T})}{1+s}\,dx\,dy\,dz}{\displaystyle\iiint \frac{\rho(s,p,\mathrm{T})}{1+s}\,dx\,dy\,dz}.$$

On a d'ailleurs, en négligeant le carré de $\frac{ds}{dz}$ ou le produit de $\frac{ds}{dz}$ par la compressibilité du liquide,

$$(69)\qquad \frac{ds}{dz}\,\frac{\displaystyle\iiint z\,\frac{\rho(s,p,\mathrm{T})}{1+s}\,dx\,dy\,dz}{\displaystyle\iiint \frac{\rho(s,p,\mathrm{T})}{1+s}\,dx\,dy\,dz} = \frac{ds}{dz}\,\frac{\displaystyle\iiint z\,dx\,dy\,dz}{\displaystyle\iiint dx\,dy\,dz} = \zeta\frac{ds}{dz},$$

ζ désignant la cote du centre de gravité du volume que le liquide occupe dans l'osmomètre.

Moyennant l'égalité (69), l'égalité (68) devient

$$(70)\qquad \sigma = \mathrm{S} - (\mathrm{Z}-\zeta)\frac{ds}{dz}.$$

Cette égalité (70), comparée à l'égalité (67), nous apprend en premier lieu qu'*au degré d'approximation employé ici, le niveau où le liquide a la concentration moyenne σ est le niveau du centre de gravité du volume qu'il occupe.*

Reprenons maintenant l'égalité (56), qui peut s'écrire

$$\mathrm{Z}-\mathrm{Z}' - \int_\sigma^{\mathrm{S}} \frac{\partial f_1(s,s,\mathrm{T})}{\partial s}\,\mathrm{P}\,ds = \Psi(\mathrm{P}',\mathrm{T}) - f(\sigma,\mathrm{P},\mathrm{T}),$$

ou bien, en vertu de l'égalité (36),

$$(71)\qquad \mathrm{Z}-\mathrm{Z}' + \int_\sigma^{\mathrm{S}} \frac{\partial f_2(s,\mathrm{P},\mathrm{T})}{\partial s}\,s\,ds = \Psi(\mathrm{P}',\mathrm{T}) - f(\sigma,\mathrm{P},\mathrm{T}).$$

L'égalité (39) donne

$$\frac{\partial f_2(s, P, T)}{\partial s}\frac{ds}{dz} = (1+s)\frac{\partial \log \varphi(s, P, T)}{\partial s}$$

et l'équation (70) donne

$$\frac{ds}{dz} = -\frac{\sigma - S}{Z - \zeta}.$$

L'égalité (71) devient donc

$$(72)\quad \begin{cases} Z - Z' + (Z-\zeta)\dfrac{1}{S-\sigma}\displaystyle\int_\sigma^S s(1+s)\frac{\partial \log \varphi(s, P, T)}{\partial s}ds \\ \quad = \Psi(P', T) - f(\sigma, P, T). \end{cases}$$

La quantité $s(1+s)\frac{\partial \log \varphi(s, P, T)}{\partial s}$ a un signe constant pour toute valeur de s. Il existe donc une valeur σ', comprise entre σ et S, et telle que l'on ait

$$\int_\sigma^S s(1+s)\frac{\partial \log \varphi(s, P, T)}{\partial s}ds = \sigma'(1+\sigma')\frac{\partial \log \varphi(\sigma', P, T)}{\partial \sigma'}(S-\sigma).$$

Moyennant cette égalité, l'égalité (72) devient

$$(73)\quad Z - Z' + (Z-\zeta)\sigma'(1+\sigma')\frac{\partial \log \varphi(\sigma', P, T)}{\partial \sigma'} = \Psi(P', T) - f(\sigma, P, T).$$

Cette équation a exactement la forme que nous avions obtenue en supposant la dissolution homogène. Elle se réduirait rigoureusement à cette forme si l'on remplaçait σ', qui est compris entre σ et S, par σ; il est aisé de s'assurer que, dans la plupart des cas, cette modification n'altère les divers termes de l'égalité (73) que d'une quantité insignifiante. On arrive donc à cette conséquence que l'égalité

$$(74)\quad Z - Z' + (Z-\zeta)\sigma(1+\sigma)\frac{\partial \log \varphi(\sigma, P, T)}{\partial \sigma} = \Psi(P, T) - f(\sigma, P, T),$$

exacte si l'on suppose la dissolution homogène, est encore très approchée si, la dissolution n'étant plus homogène, σ désigne la concentration moyenne. Cette formule demeure donc bien la formule vraiment utile dans l'étude de l'équilibre osmotique, et

les idées nouvelles introduites en cette question par MM. Gouy et Chaperon ne diminuent point la valeur de nos recherches antérieures.

CHAPITRE III.

Sur la pression osmotique.

MM. Gouy et Chaperon ont étudié (1) un problème un peu différent d'équilibre osmotique. Ce problème consiste en l'établissement de l'équation d'équilibre de deux dissolutions du même sel, séparées par une cloison perméable seulement à l'eau, ayant des concentrations différentes et soumises à des pressions différentes. Ce problème ne diffère de celui que nous avons traité presque en même temps dans notre travail sur la *pression osmotique* (2) que par la substitution d'une dissolution à l'eau pure que nous supposions occuper l'un des côtés de la cloison semi perméable; aussi n'avons-nous pas besoin de reprendre ici les raisonnements que nous avons déjà développés et pouvons-nous nous contenter de reprendre les résultats auxquels ils conduiraient dans le cas examiné par MM. Gouy et Chaperon.

Ce résultat s'exprime par l'égalité suivante

$$f_1(s, \mathrm{P}, \mathrm{T}) = f_1(s', \mathrm{P}', \mathrm{T}). \tag{75}$$

s et s' étant les concentrations de la dissolution de part et d'autre de la cloison, P et P′ les pressions de part et d'autre de cette cloison.

Cette formule (75) peut se transformer.

Soient ϖ et ϖ' les tensions de vapeur saturée, à la température T, de deux dissolutions de concentrations s et s'. Nous aurons

$$f_1(s, \mathrm{P}, \mathrm{T}) = f_1(s, \varpi, \mathrm{T}) + \int_{\varpi}^{\mathrm{P}} \frac{\partial f_1(s, p, \mathrm{T})}{\partial p} dp,$$

$$f_1(s', \mathrm{P}', \mathrm{T}) = f_1(s', \varpi', \mathrm{T}) + \int_{\varpi'}^{\mathrm{P}'} \frac{\partial f_1(s', p, \mathrm{T})}{\partial p} dp,$$

(1) Gouy et Chaperon, *L'équilibre osmotique et la concentration des dissolutions par la pesanteur* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CV, p. 117; 1887). *Sur l'équilibre osmotique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIII, p. 120; 1888).

(2) *Sur la pression osmotique* (*Journal de Physique pure et appliquée*, 2e série, t. VI; septembre 1887).

ou bien, en vertu de l'égalité (56),

$$(76)\quad \begin{cases} f_1(s,\ P,\ T) = f_1(s,\ \varpi,\ T) + \displaystyle\int_{\varpi}^{P} \left[v(s,\ p,\ T) - s\,(1+s)\,\frac{\partial v(s,p,T)}{\partial s} \right] dp, \\ f_1(s',\ P',\ T) = f_1(s',\ \varpi',\ T) + \displaystyle\int_{\varpi'}^{P'} \left[v(s',p,\ T) - s'(1+s')\,\frac{\partial v(s'p,T)}{\partial s'} \right] dp. \end{cases}$$

D'autre part, on a

$$f_1(s',\ \varpi',\ T) - f_1(s,\ \varpi,\ T) = \int_{s}^{s'} \frac{\partial f_1[s,\ \varpi(s,\ T),\ T),\ T]}{\partial s}\,ds.$$

D'ailleurs, d'après les égalités (44) et (45), on a

$$\frac{\partial f_1[s,\ \varpi(s,\ T),\ T]}{\partial s} = V(\varpi,\ T)\,\frac{\partial \varpi(s,T)}{\partial s},$$

en sorte que l'égalité précédente devient

$$(77)\qquad f_1(s',\ \varpi',\ T) - f_1(s,\ \varpi,\ T) = \int_{s}^{s'} V(\varpi,\ T)\,\frac{\partial \varpi(s,T)}{\partial s}\,ds.$$

Moyennant les égalités (76) et (77), l'égalité (75) devient

$$(78)\quad \begin{cases} \displaystyle\int_{\varpi}^{\varpi'} V(\varpi,\ T)\,d\varpi = \displaystyle\int_{\varpi}^{P} \left[v(s,\ p,\ T) - s\,(1+s)\,\frac{\partial v(s,p,T)}{\partial s} \right] dp \\ \qquad\qquad - \displaystyle\int_{\varpi'}^{P'} \left[v(s',p,\ T) - s'(1+s')\,\frac{\partial v(s',p,T)}{\partial s} \right] dp. \end{cases}$$

Cette formule (78) ne renferme aucune approximation. Il en est de même de la suivante, que l'on obtient en intégrant par parties le premier membre de l'égalité (78),

$$(79)\quad \begin{cases} V(\varpi',\ T)\varpi' - V(\varpi,\ T)\varpi - \displaystyle\int_{V(\varpi,T)}^{V(\varpi',T)} \varpi\,dV \\ \quad = \displaystyle\int_{\varpi}^{P} \left[v(s,p,\ T) - s(1+s)\,\frac{\partial v(s,p,T)}{\partial s} \right] dp \\ \quad - \displaystyle\int_{\varpi'}^{P'} \left[v(s',p,T) - s(1+s)\,\frac{\partial v(s,p,T)}{\partial s} \right] dp. \end{cases}$$

Cette dernière formule coïnciderait, à la notation près, avec la formule donnée par MM. Gouy et Chaperon, si elle ne renfermait

au premier membre le terme

$$\varpi' V(\varpi', T) - \varpi V(\varpi, T)$$

qui ne disparaît point si l'on n'applique à la vapeur d'eau la loi de Mariotte. La raison de ce désaccord est celle que nous avons indiquée au Chapitre I.

On voit, par l'exposé que nous venons de donner, que la méthode du potentiel thermodynamique convient parfaitement à l'étude de l'influence que la pesanteur exerce sur les dissolutions salines. Non seulement elle permet de retrouver les résultats obtenus par MM. Gouy et Chaperon en ce qu'ils ont d'exact, mais encore elle permet de s'affranchir des restrictions qu'avaient faites ces physiciens et d'éviter les inexactitudes auxquelles les conduisait l'application à un cycle non réversible d'une égalité acceptable seulement pour les cycles réversibles. Quant aux résultats auxquels cette même méthode nous avait conduits dans le cas où la dissolution est supposée homogène, ils gardent encore leur valeur, même si l'on tient compte de la variation de composition due à l'action de la pesanteur.

RECHERCHES SUR LE THERMOMÈTRE A MERCURE (1);

PAR M. CH.-ED. GUILLAUME.

Les recherches que j'ai entreprises, au Bureau international des Poids et Mesures, se rapportent en particulier aux variations que peuvent subir les thermomètres dans diverses circonstances; d'autres expériences ont été faites dans le but de déterminer les divergences des thermomètres construits avec des verres de différentes compositions.

(1) Résumé de la seconde Partie du Mémoire de l'auteur : *Études thermométriques* (*Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. V; Paris, Gauthier-Villars, 1886); *voir*, pour la première Partie, le *Journal de Physique*, année 1887, 2e série, t. VI, p. 228.

Variabilité des thermomètres.

Les variations qu'éprouvent les thermomètres ont été observées par un grand nombre de physiciens : j'ai immédiatement réduit mes recherches à l'étude précise et complète du verre dur, entre 0° et 100°, et à quelques mesures comparatives faites sur le cristal dur employé fréquemment pour la construction des thermomètres. Le verre dur contient, d'après M. Tornöe, 71 pour 100 de silice, 14 pour 100 de chaux, 11 pour 100 de soude, et de petites quantités d'acide sulfurique, d'alumine, de potasse et de peroxyde de fer. Le cristal dur contient environ 16 pour 100 d'oxyde de plomb.

Les causes de variation des thermomètres sont multiples ; le verre éprouve, sous l'influence des changements de la température, ou par recuit prolongé, des modifications qui se manifestent d'une manière frappante par des déplacements du zéro. La tige du thermomètre éprouve évidemment des variations de même nature, beaucoup plus difficiles à mesurer, le volume (0·100) étant environ soixante fois plus petit que celui du réservoir. Si les variations des différentes parties du thermomètre étaient proportionnelles à leur volume, on pourrait calculer celles de la tige d'après celles du réservoir; mais elles ne le sont pas nécessairement, puisqu'elles résultent d'un état de tension qui s'établit ou disparaît, et qui peut varier suivant l'épaisseur du verre.

Il est possible aussi, et plusieurs auteurs pensent l'avoir démontré, que le coefficient de dilatation du verre soit modifié par l'exposition à des températures élevées. D'autre part, on sait qu'une mince couche gazeuse se dépose sur la surface du verre, et peut se dégager en partie dans le vide du thermomètre; ces gaz se détachent des parois à des températures élevées, mais se condensent de nouveau aux températures basses. On voit, d'après ce rapide aperçu, qu'il est difficile de prévoir des relations entre toutes ces variations ; cependant on peut déjà tirer d'avance quelques conclusions.

Il est à peu près certain que, toute la tige d'un thermomètre étant soumise aux mêmes influences, ses diverses parties éprouveront les mêmes modifications, soit profondes, soit superficielles.

Dans une tige sensiblement cylindrique, les corrections de calibre ne doivent pas varier; mais, si le tube porte des ampoules, la surface et le volume ne sont plus dans le même rapport, et les condensations superficielles peuvent produire des variations dans ces corrections.

Les variations dans la masse de la tige ou à la surface du tube capillaire agiront nécessairement sur l'intervalle fondamental. Les variations du coefficient de dilatation du réservoir se feront aussi sentir sur la valeur de cet élément. Ces variations entraîneront de même une modification dans l'*échelle* du thermomètre, puisque cette échelle est définie par la dilatation apparente du mercure dans le verre. Les seules conclusions certaines que nous puissions tirer de là sont négatives; les voici : Lorsque l'intervalle fondamental d'un thermomètre est resté constant, ses corrections de calibre et son échelle n'ont pas varié; mais la constance des corrections de calibre n'entraîne aucunement la constance de l'intervalle fondamental.

Nous étudierons successivement les variations du zéro, du calibre et de l'intervalle fondamental.

Variations de zéro.

Je rappellerai que les variations du zéro se manifestent par deux phénomènes, en apparence très différents, en réalité identiques dans leur nature :

1° Une ascension lente du zéro;

2° Des variations rapides que l'on observe chaque fois qu'on fait varier la température à laquelle le thermomètre est exposé.

L'ascension lente provient de la disparition progressive des dépressions produites par les températures élevées auxquelles les thermomètres sont soumis dans leur fabrication.

J'ai étudié séparément ces deux phénomènes.

Ascension lente.

Un grand nombre de thermomètres de précision étant continuellement en usage au Bureau international, il m'a suffi d'extraire, de leurs dossiers, les observations du zéro faites de temps en temps pour la réduction des températures. Ces zéros pris sur une moyenne de sept thermomètres en verre dur, et réduits à la position qu'ils

auraient occupée après une longue exposition des thermomètres à zéro, ont donné les résultats suivants (le temps est compté à partir du remplissage du thermomètre):

		Ascension par mois.
		o
Du 8e au	13e mois	0,0046
13	17	0,0022
17	21	0,0015
21	30	0,0009
30	39	0,0007

Des thermomètres en cristal dur ont montré une ascension près de dix fois plus forte.

Variations accidentelles.

a. Rapidité de la variation. — Les expériences sur la rapidité des variations accidentelles se sont bornées aux dépressions à 0° et à 100°; je citerai seulement les résultats de ces dernières.

Après avoir déterminé le zéro du thermomètre, on le plaçait dans l'appareil à ébullition, et l'on suivait la marche descendante de l'extrémité de la colonne. Lorsqu'elle était devenue parfaitement stationnaire, on déterminait de nouveau le zéro, et l'on obtenait ainsi la dépression entre la température de départ et 100°. Les observations intermédiaires, réduites pour la variation de la pression barométrique, combinées avec la dépression au dernier moment de l'expérience, donnaient la dépression en chaque instant. On notait le temps à partir du moment où la colonne mercurielle arrivait entre 99° et 100°.

Les expériences sur un grand nombre de thermomètres en verre dur ont donné les résultats moyens suivants :

Époque.	Dépressions.
m s	o
0.20	0,0898
0.40	0,0908
1.0	0,0912
30	0,0916
2.0	0,0920
30	0,0922
3.0	0,0924
7.0	0,0926

Après deux minutes d'exposition à 100°, la marche est à peine appréciable.

On a trouvé, pour le cristal dur :

Époque.	Dépression.	Époque.	Dépression.
m s	°	m	°
0.20	0,221	6	0,337
0.40	0,248	8	0,348
1.0	0,261	10	0,357
30	0,271	15	0,367
2.0	0,287	20	0,376
30	0,296	25	0,385
3.0	0,305	30	0,391
4.0	0,322	40	0,397
5.0	0,330	50	0,400

On voit que le mouvement du zéro est incomparablement plus lent que dans le verre dur. Cette différence constitue une supériorité du verre dur sur le cristal; car il est nécessaire, dans les expériences de précision, d'opérer avec un zéro bien fixe. L'établissement du zéro correspondant à une température déterminée occasionne, dans l'emploi des thermomètres en cristal, une perte de temps considérable.

b. Grandeur de la variation. — Je cherchai ensuite la relation qui existe entre la température à laquelle le thermomètre a été exposé et la position de son zéro. Quatre thermomètres en verre dur et deux thermomètres en cristal dur furent exposés à des températures croissant de 5° en 5° entre — 10° et + 70°, puis à la température de 100°. La durée de l'exposition était d'une douzaine d'heures; la position du zéro de tous les thermomètres était alors déterminée par quatre lectures au micromètre. Quelques heures plus tard, on faisait une nouvelle détermination à la même température. Après trois ou quatre mesures, les thermomètres étaient ramenés lentement à une température de repère (5° en hiver, 20° en été) à laquelle ils étaient maintenus pendant plusieurs jours avant qu'on fît une nouvelle détermination. Les dépressions du zéro étaient comptées à partir de ces températures. Soient t la température à laquelle les thermomètres ont été exposés; z_t la position correspondante du zéro; on a trouvé pour le verre dur

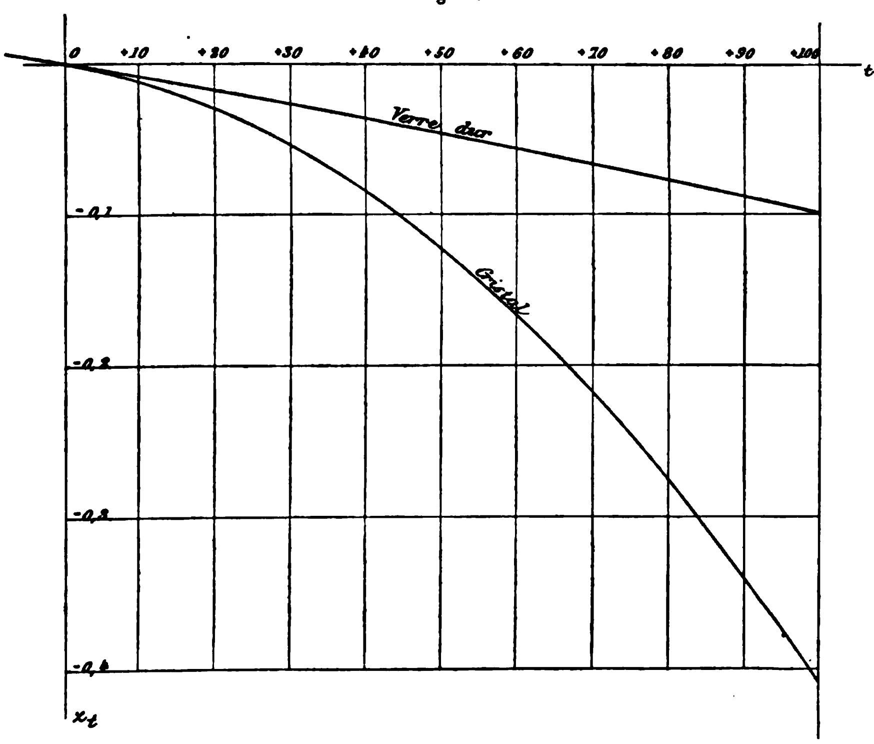
$$z_t = z_0 - 0,0008886\,t - 0,00000108\,t^2;$$

pour le cristal

$$x_t = x_0 - 0,0007972\,t - 0,00003293\,t^2.$$

Ces formules sont représentées dans la *fig.* 1.

Fig. 1.



Pour le verre dur, l'interpolation peut se faire par une fonction linéaire sur un grand espace de température.

Des expériences récentes ont montré que la fonction trouvée représente remarquablement bien les observations jusqu'à 180° au moins.

Variations de l'intervalle fondamental.

La plupart des observateurs qui se sont occupés de cette question sont arrivés à la conclusion que l'intervalle fondamental d'un thermomètre ne varie pas, dans les circonstances ordinaires, au

delà des limites des erreurs d'observations. La précision des mesures faites jusqu'ici était insuffisante pour les expériences dans lesquelles les thermomètres doivent servir au Bureau international.

Les déterminations de l'intervalle fondamental sont soumises à de nombreuses causes d'erreurs, dont quelques-unes (refroidissement du thermomètre de 100° à 0°, etc.) sont liées à la température du laboratoire et varient par conséquent avec la saison. On serait conduit à des conclusions tout à fait erronées si l'on ne parvenait pas à les éliminer. Le but principal de mes expériences était de rechercher les variations que peut éprouver l'intervalle fondamental d'un thermomètre chauffé pendant plusieurs heures à 100°. J'avais à ma disposition huit thermomètres construits en même temps et parfaitement étudiés. Je les partageai en deux groupes. Les thermomètres d'un groupe furent recuits à 100°, les autres servirent de témoins. Après chaque recuit, je déterminais l'intervalle fondamental de tous les thermomètres, en prenant alternativement un thermomètre dans chaque groupe; les thermomètres n'étaient alors exposés à 100° que pendant quelques minutes.

Voici les résultats de ces expériences :

		Intervalle fondamental moyen. Thermomètres		Température ambiante moyenne.
		chauffés.	témoins.	
		div	div	o
40 déterminations	mars-juin 1885.......	100,0738	100,0845	13,3
24 »	nov.-déc. 1885.......	100,0803	100,0901	6,9
22 »	janv.mars 1886......	100,0851	100,0946	4,6
24 »	avril 1886..........	100,0780	100,0879	11,5

Les nombres obtenus pour les deux groupes étant affectés des mêmes causes d'erreurs, on éliminera autant que possible les erreurs systématiques, en formant les différences entre les nombres correspondants des deux colonnes, et en examinant si ces différences suivent une marche. Pour cela, il suffira de retrancher chaque différence de toutes les précédentes. Nous avons ainsi [1]:

[1] Les thermomètres étaient divisés en dixièmes de degré; mais nous nommons plus particulièrement *division* l'intervalle correspondant très sensiblement à un degré.

Premier groupe — second.	Différences.		
o	o	o	
— 0,0107	»	»	»
— 0,0098	+ 0,0009	»	»
— 0,0095	+ 0,0012	+ 0,0003	»
— 0,0099	+ 0,0008	— 0,0001	— 0,0004

Moyenne.................. + 0°,00045 ± 0°,00018

Bien que la moyenne des différences dépasse sensiblement son erreur probable, elle est encore si faible qu'elle ne permet pas de conclure à une variation appréciable de l'intervalle fondamental par suite du recuit à 100°. Si maintenant nous examinons la marche des nombres avec le temps, nous voyons que, plus la température du laboratoire est basse, plus la valeur de l'intervalle (0·100) en divisions du thermomètre est forte; dans l'espace d'une année, cette valeur augmente, puis diminue, et l'on peut en conclure que les variations apparentes sont dues en entier aux causes d'erreurs signalées plus haut.

Variations des corrections de calibre.

On pouvait conclure, *a priori,* de la constance de l'intervalle fondamental à l'invariabilité des corrections de calibre; il était cependant intéressant de vérifier ce résultat. La division en trois parties d'un thermomètre à deux ampoules fut répétée deux ans après le premier calibrage. Les variations trouvées pour les corrections des deux points déterminés furent respectivement de 0°,0003 et 0°,0005; elles sont comprises dans les limites des erreurs d'observation.

De tout ce qui précède, on conclut que les *constantes* des thermomètres en verre dur exposés à des températures qui ne dépassent pas 100° n'éprouvent aucune variation appréciable.

Sur l'échelle des thermomètres à mercure.

L'échelle d'un thermomètre à mercure est donnée par la dilatation apparente du mercure dans le verre. Mais la dilatation du verre est une quantité mal définie, puisqu'à une même température la même masse de verre peut occuper des volumes différents sui-

vant les températures antérieures. Nous supposerons que la dilatation du verre ait été mesurée en déterminant la contraction qui se produit par le refroidissement rapide d'un vase ou d'une tige de verre, de diverses températures à zéro.

L'échelle donnée par un thermomètre à mercure diffère de l'échelle absolue ou de l'échelle normale du thermomètre à hydrogène qu'on est convenu de lui substituer provisoirement, de quantités qui dépendent de la nature du verre avec lequel le thermomètre est construit.

Si l'on convient que les deux échelles doivent être rapportées au même *système*, c'est-à-dire posséder les mêmes points fondamentaux et la même division de l'intervalle fondamental, les températures en ces points doivent concorder. Elles discordent aux autres points, et, si nous désignons par t une température dans l'échelle du thermomètre à mercure, par T la même température dans l'échelle normale, nous pourrons écrire, dans le système centigrade,

$$t - T = T(100 - T)(A + BT + CT^2 + \ldots).$$

A, B, C, ... sont des coefficients que l'on pourrait calculer, si l'on connaissait, avec une précision suffisante, les formules qui représentent la dilatation du mercure et du verre. Mais il est préférable de les déterminer directement; on peut alors en tirer des relations très exactes entre les coefficients des formules de dilatation.

Pour déterminer les coefficients de la formule ci-dessus, on compare plusieurs thermomètres bien étudiés à un thermomètre à gaz, et l'on établit ainsi un certain nombre d'équations de condition dans lesquelles $t - T$ est l'inconnue. J'ai seulement cherché les relations de même forme qui existent entre des thermomètres de différents verres.

Il fallait, avant tout, s'assurer que des thermomètres de même verre donnent des résultats concordants.

En 1884, j'avais déjà entrepris, sur les indications de M. Benoît, des comparaisons entre cinq thermomètres Tonnelot en verre dur, et trois thermomètres Alvergniat en cristal. Ces expériences avaient montré que les thermomètres en verre dur concordent très bien entre eux, la plus forte divergence de l'un d'eux par rapport

à la moyenne étant inférieure à $\frac{7}{1000}$ de degré. Les thermomètres Alvergniat montrèrent des écarts quatre fois plus grands. Plus tard, la construction des thermomètres, et les procédés employés pour leur étude et leur comparaison se perfectionnèrent, et les divergences furent considérablement réduites. Dans de nombreuses comparaisons, faites en particulier par M. Chappuis et par moi, les divergences entre deux thermomètres, supérieures à $\frac{3}{1000}$ de degré, devinrent exceptionnelles. Or, si l'on considère que le résultat des comparaisons contient les erreurs de l'étude de chaque thermomètre, et celles de la comparaison elle-même, on est conduit à conclure que la différence de marche, vraie entre deux thermomètres du même verre, provenant uniquement des différences de la dilatation, ne doit guère dépasser $\frac{1}{1000}$ de degré. Supposons que la dilatation du verre soit représentée par une formule parabolique; on trouve, en calculant la valeur des coefficients A, B, ... de la formule citée plus haut, que les coefficients des termes en t^2 dans l'expression de la dilatation cubique du verre de deux thermomètres dont la divergence est de $\frac{1}{1000}$ de degré à 50° ne diffèrent que de $6 \cdot 10^{-11}$, c'est-à-dire, de $\frac{1}{400}$ environ de leur valeur. Or le verre est un corps qui, au point de vue de la dilatation, possède de mauvaises qualités; on pourra donc conclure, *a fortiori*, que la même concordance doit exister entre les coefficients β pour divers échantillons d'un même métal. Les meilleures mesures directes de la dilatation n'ont pas permis, jusqu'ici, une vérification de ce fait, dans les limites qui viennent d'être assignées.

En 1886, j'entrepris l'étude systématique des divergences entre les thermomètres en verre dur et en cristal. Deux thermomètres de chaque espèce furent étudiés avec le plus grand soin, et comparés de 5° en 5°, deux à deux en série fermée. Les deux thermomètres en verre dur ayant montré, à 15°, une divergence de $\frac{5}{1000}$ de degré, de nouvelles comparaisons furent faites à 12°,5 et 17°,5; elles montrèrent que la divergence trouvée était accidentelle, et je reconnus qu'elle provenait d'un défaut de l'un des thermomètres; le tube contenait, entre 14°,5 et 15°, quelques impuretés.

Je résumerai ici les résultats de ces comparaisons. Pour divers motifs, trop longs à développer, je crois que les plus fortes divergences entre les thermomètres du même verre sont dues surtout aux comparaisons.

Températures approximatives.	Thermomètres en verre dur 4327-4330.	Thermomètres en cristal 4450-4451.	Cr.-Ve.	Calculé.	Obs.-Calc.
°	°	°	°	°	°
5,0........	+0,0010	+0,0010	+0,0072	+0,0066	+0,0006
10,0.........	+0,0002	+0,0040	+0,0132	+0,0124	+0,0008
12,5.........	—0,0019	-0,0009	+0,0161	+0,0150	+0,0011
15,0.........	—0,0055	—0,0015	+0,0173	+0,0174	—0,0001
17,5.........	+0,0020	+0,0002	+0,0211	+0,0196	+0,0016
20,0.........	+0,0015	—0,0048	+0,0210	+0,0216	—0,0006
25,0.........	+0,0009	—0,0006	+0,0253	+0,0250	+0,0003
30,0.........	—0,0017	—0,0051	+0,0271	+0,0277	—0,0006
35,0.........	+0,0021	+0,0004	+0,0273	+0,0296	—0,0023
40,0.........	+0,0042	+0,0008	+0,0286	+0,0309	—0,0023
45,0.........	+0,0033	—0,0003	+0,0335	+0,0315	+0,0020
50,0.........	+0,0016	—0,0024	+0,0385	+0,0314	+0,0014

On voit que les thermomètres du même verre ne présentent aucune divergence systématique, tandis que la différence des indications des thermomètres en verre dur et en cristal augmente progressivement. Si l'on cherche à représenter les divergences par la formule générale, en s'arrêtant au second terme, on trouve, par la méthode des moindres carrés,

$$t_{cr} - t_{ve} = t(100 - t)(14,126 - 0,0311\,t)10^{-6}.$$

Au degré d'approximation des expériences, t est exprimé indifféremment dans l'échelle du verre dur ou du cristal.

Les erreurs résiduelles sont inscrites dans la dernière colonne du Tableau. Le maximum de divergence est de 0°,0315 à 46°,943.

Plus tard, M. Benoît mit à ma disposition quatre thermomètres en cristal ordinaire, étudiés autrefois par lui-même, et employés depuis lors dans l'appareil Fizeau qu'il a installé au Bureau ([1]). Les résultats de ces comparaisons ont donné, pour la divergence entre ces thermomètres et ceux en verre dur, la formule

$$t_{cr} - t_{ve} = t(100 - t)(16,701 - 0,002\,t)10^{-6}.$$

Cette formule donne un maximum de divergence à 49°,986 ; il est de 0°,0414.

([1]) J.-R. Benoit, *Nouvelles études sur le dilatomètre de M. Fizeau* (*Travaux et Mémoires*, t. VI).

Les résultats des expériences dont je viens de rendre compte peuvent être formulés comme il suit : *Les thermomètres de même matière étudiés individuellement donnent des indications identiques. Les divergences entre les thermomètres de verres différents sont très bien représentées par un cas simple d'une formule générale.*

Ces résultats montrent, contrairement à une opinion très répandue, que le thermomètre à mercure, loin d'être un instrument capricieux, déjouant toute théorie, se conforme merveilleusement bien aux conséquences auxquelles conduit une théorie simple. Il permet même de pousser les conclusions relatives aux dilatations plus loin qu'elles n'avaient été formulées jusqu'ici.

ÉTUDE DES MÉLANGES RÉFRIGÉRANTS OBTENUS AVEC L'ACIDE CARBONIQUE SOLIDE;

PAR MM. L. CAILLETET ET E. COLARDEAU.

Dans une Note récente (1), nous avons indiqué les résultats de la comparaison de divers appareils thermométriques, et nous avons montré leur concordance jusqu'à une température inférieure à — 100°.

L'accord des indications de ces instruments nous a autorisés à utiliser la plus sensible de nos pinces thermo-électriques, graduée par comparaison directe avec le thermomètre à hydrogène, pour étudier la température de l'acide carbonique solide, soit seul, soit mélangé à divers liquides.

Lorsqu'on veut employer l'acide carbonique neigeux pour obtenir un froid intense, on le mélange ordinairement avec de l'éther, d'après les indications de Faraday et de Thilorier. Dans ces conditions, on considère généralement l'éther comme simplement destiné à établir, avec les corps à refroidir, un contact beaucoup plus parfait que celui qu'on obtient avec la neige seule.

---

(1) Voir p. 286 de ce Volume.

Il y a lieu de se demander si l'éther n'a pas, en réalité, une action spéciale autre que celle-là.

Pour nous en assurer, nous avons commencé par mesurer la température qu'on obtient au moyen de la neige carbonique seule. Une pince thermo-électrique permettant d'apprécier facilement une fraction de degré, a été placée au centre d'une grande masse de cette substance. On a opéré successivement, soit en tassant fortement la neige, soit en lui laissant son degré de porosité ordinaire. Les résultats obtenus n'ont différé que de quantités insignifiantes, et la température de la neige, à la pression ordinaire, a toujours oscillé aux environs de — 60°.

Nous avons cherché en même temps quel abaissement de température subit cette neige par l'action du vide. Au moyen d'une puissante machine pneumatique rotative de Bianchi et de l'action absorbante de la potasse, nous avons pu maintenir, pendant un temps très long, un vide presque complet sur une grande masse de neige carbonique. La température ne s'est pas abaissée au delà de — 76°. L'intérêt qui s'attache à cette expérience nous a engagés à la répéter un grand nombre de fois, en variant, autant que possible, les conditions, et le froid obtenu n'est pas descendu au-dessous de cette température.

Or la même pince thermo-électrique nous a donné, dans le mélange pâteux d'acide carbonique solide et d'éther, à la pression ordinaire, une température de — 77°. Dans le vide, cette température s'est abaissée jusqu'à — 103° environ. Ce mélange donne donc des températures respectivement inférieures de 17° et de 27° à celles données par la neige seule dans les mêmes conditions de pression.

L'expérience suivante montre d'ailleurs, d'une manière bien nette, le rôle spécial que joue l'éther. On sait que, en plongeant dans le mélange un tube contenant de l'acide carbonique liquide, le contenu du tube se solidifie très rapidement. Si la température du mélange n'était pas inférieure à celle de la congélation de l'acide carbonique, cette congélation ne se produirait évidemment pas.

Pour déterminer le rôle particulier du liquide dans le mélange, nous avons ajouté peu à peu à de l'éther de l'acide carbonique neigeux. Les premières parties de cette neige disparaissent rapi-

dement au contact du liquide. Cette disparition n'est pas due seulement à une volatilisation résultant de la différence des températures, mais à une dissolution de la matière solide. En effet, l'éther, qui a conservé sa transparence et sa limpidité, donne, pendant un temps assez long, un dégagement régulier de gaz carbonique. En continuant les additions de neige, il arrive un moment où elle cesse de se dissoudre, et où le mélange prend une consistance de plus en plus épaisse. En suivant avec la pince thermo-électrique les variations de la température, on remarque qu'elle s'abaisse à chaque addition de neige, jusqu'au moment où le liquide, perdant sa transparence, indique un état de saturation.

Il nous semble donc naturel d'admettre que le froid produit par la dissolution de l'acide carbonique solide dans l'éther est la cause de la différence des températures que nous avons constatée entre la neige seule et le mélange. Le froid maximum est atteint précisément au moment de la saturation.

On conçoit, d'après cela, qu'en faisant varier les proportions de ce mélange, les différences de température obtenues devront être à peu près nulles, à la condition qu'il y ait un excès de neige solide qui maintienne la saturation. Nous avons constaté, en effet, qu'en faisant varier les proportions depuis la consistance sirupeuse jusqu'à l'état de pâte presque solide, cette différence est à peine de 1°.

Pour confirmer le rôle que nous avons attribué à l'éther, nous avons repris ces expériences avec d'autres dissolvants. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Températures observées.
	°
Chlorure de méthyle	82
Acide sulfureux	−82
Éther acétamylique	−78
Trichlorure de phosphore	76
Sulfure de carbone	−74
Alcool absolu	−72
Liqueur des Hollandais	−60

Avec les trois derniers liquides, et surtout avec la liqueur des Hollandais, la solubilité de la neige carbonique est manifestement moindre qu'avec les autres. Ce sont aussi ces liquides qui donnent les moins grands refroidissements.

Ainsi que Faraday l'avait démontré, on peut, en faisant le vide sur ces mélanges, abaisser notablement leur température, qui peut devenir inférieure à — 100°.

Avec le chlorure de méthyle et l'acide sulfureux, il arrive que cette température, dans le vide, s'abaisse suffisamment pour amener la congélation du dissolvant. Toute la masse devient alors solide, et la température reste à peu près stationnaire à partir de ce moment.

C'est avec le chlorure de méthyle que nous avons obtenu, dans ces conditions, la plus basse température. La solidification ne se produit que vers — 106°.

Avec le chloroforme, dont le point de congélation est inférieur à celui de l'acide carbonique, l'action du vide est inutile pour produire cet effet. La neige carbonique, ajoutée graduellement au liquide, s'y dissout d'abord en produisant une effervescence due au dégagement de gaz carbonique. Lorsque la température s'est abaissée vers — 77°, cette ébullition cesse brusquement, et toute la masse se prend en un solide. On a ainsi un mélange réfrigérant susceptible de se congeler sous l'action de son propre refroidissement.

POLARISEURS ACOUSTIQUES PERMETTANT D'IMITER ET D'EXPLIQUER LES PHÉNOMÈNES DE POLARISATION DE LA LUMIÈRE;

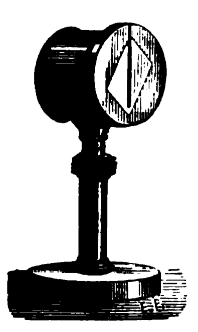
Par M. J. MACÉ DE LÉPINAY.

Les expériences de démonstration qui suivent ont pour but de rendre tangibles les propriétés des vibrations transversales et par suite celles de la lumière polarisée. J'ai eu recours à cet effet aux vibrations transversales des cordes. L'appareil bien connu de Melde (1) est d'un emploi particulièrement commode, car il permet d'entretenir le mouvement et d'obtenir tel mode de subdivision qu'on désire en faisant varier la tension.

J'emploie comme polariseur, c'est-à-dire comme appareil susceptible de ne transmettre que les vibrations s'effectuant dans un

(1) *Pogg. Ann.*, t. CIX, p. 194, et t. CXI, p. 513; 1860-1864.

plan donné, un cylindre de bois de $0^m,06$ de longueur, dans lequel est pratiquée une fente étroite (1^{mm}) passant par l'axe. Cette fente s'étend, d'une part, à $0^m,02$ de l'axe, et de l'autre jusqu'à la surface même du cylindre, afin de pouvoir y introduire la corde. Pour la même raison, la bonnette dans laquelle tourne le cylindre est fendue sur toute sa longueur à la partie supérieure. Le tout est porté par un pied à coulisse un peu lourd. Afin de diminuer les frottements, les deux faces de la fente sont munies de lames de verre.



L'appareil de Melde étant réglé de telle sorte que le plan de vibration du diapason contienne la corde (1), supposons la tension telle qu'elle présente quatre ventres bien nets. Nous introduisons le polariseur, avec sa fente verticale, au milieu du second ventre compté à partir du diapason. Un premier fait se constate immédiatement; quelque complexe que soit, en général, la forme de la vibration entre le diapason et le polariseur, la corde guidée par la fente dans le plan de laquelle elle est forcée de se mouvoir effectue, dans la partie restante, des vibrations parfaitement planes et parallèles au plan de la fente. L'appareil introduit joue donc bien le rôle d'un polariseur.

Introduisons alors un second appareil, identique au premier, et destiné à jouer le rôle d'analyseur. Afin d'éviter toute perturbation, nous le placerons immédiatement après le dernier nœud. Si les deux fentes successives sont parfaitement parallèles, on constate

(1) Dans ces conditions, les vibrations de la corde tendent à s'effectuer dans le plan vertical, et sont par suite plus visibles de loin.

que la dernière partie de la corde vibre exactement comme si l'analyseur n'existait pas.

Si nous venons alors à faire tourner ce dernier autour de son axe, nous pourrons constater : 1° que le plan de vibration dans le dernier ventre de la corde tourne en même temps que l'analyseur, et se confond très exactement avec le plan de sa fente ; 2° que son amplitude décroît peu à peu quand l'angle des deux fentes croît de 0° à 90° (des mesures nécessairement grossières permettent même de vérifier avec assez d'exactitude la loi du cosinus) et devient nulle lorsque les plans des deux fentes sont rectangulaires. Cette immobilité complète de la dernière partie de la corde, alors que l'amplitude des trois premiers ventres peut atteindre 2^{cm} ou 3^{cm}, constitue un phénomène réellement frappant.

J'ajouterai que, pour rendre plus visible l'analogie manifeste de ces phénomènes avec ceux de polarisation de la lumière, les cylindres de bois qui constituent le polariseur et l'analyseur sont noircis sur leurs surfaces terminales, à l'exception de losanges blancs, qui figurent la section droite d'un nicol (petite diagonale dirigée suivant la fente).

SUR LA SURFACE DE DIFFUSION DE LA CHALEUR PAR LES SUBSTANCES MATES;

Par M. L. GODARD.

Après avoir généralisé la loi du cosinus de l'obliquité, j'ai montré que, si l'on adoptait la construction graphique de Bouguer, la surface de diffusion était une sphère pour toutes les substances mates, dénuées de tout pouvoir réflecteur (1).

En cela, je suis en désaccord avec M. K. Angström, qui a trouvé (2) que la surface de diffusion était en général un ellipsoïde de révolution ayant pour axe de rotation la perpendiculaire à l'élément ; lequel ellipsoïde, allongé quand l'incidence est nor-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X, p. 354 ; 1887.
(2) *Wied. Ann.*, Band XXVI ; 1885.

male, se déforme quand l'incidence croît, devient une sphère et ensuite un ellipsoïde de révolution aplati.

J'ai déjà discuté ces résultats. M. K. Angström a bien voulu reprendre quelques-unes de ses expériences et attribue à des erreurs d'observation de ma part la divergence des résultats obtenus.

J'avais attribué cette divergence à la présence d'un pouvoir réflecteur de la couche sous-jacente, croyant que M. Angström avait préparé ses plaques comme tous les physiciens qui se sont jusqu'ici occupés de la diffusion des poudres. M. K. Angström, dans sa réponse (¹), indique que, pour trois des substances étudiées, les plaques étaient taillées directement dans le gypse, dans la craie ou dans la magnésie blanche.

Les conditions expérimentales ne sont plus les mêmes, et il me semble que dans ce cas les plaques diffusantes ne sont plus des plaques mates, formées de grains superposés, mais des plaques comprimées (par les forces naturelles, il est vrai) qui doivent présenter les anomalies que j'ai constatées en étudiant la poudre de verre. J'ai établi que de pareilles plaques présentaient un pouvoir réflecteur au voisinage de la normale, ce qui explique l'ellipsoïde allongé de M. K. Angström.

Ce physicien, en étudiant la diffusion de la chaleur par une feuille de papier (²), a constaté que, pour des angles d'incidence inférieurs à 30°, la symétrie autour de la normale n'existait plus. L'inclinaison de l'axe de symétrie de l'ellipsoïde est évidemment due au pouvoir réflecteur du papier. Pour les autres plaques, M. K. Angström a trouvé pour surface de diffusion un ellipsoïde aplati quand le rayon incident fait avec la normale un angle plus grand que 30°. De ce que la symétrie autour de la normale se conserve, il croit pouvoir conclure que mon explication est inexacte. Le pouvoir réflecteur de ces nouvelles plaques est certainement plus faible que celui du papier, et il est très possible que des erreurs d'expériences ne permettent pas de bien se rendre compte du manque de symétrie. Du reste, M. K. Angström reconnaît lui-

---

(¹) Note communiquée à l'Académie Royale des Sciences de Suède, le 11 mai 1887, par M. E. Edlund.

(²) *Wied. Annalen*, t. XXVI, p. 267 et fig. 13.

même que l'excentricité de ces ellipsoïdes est très petite, et il admet que, comme première approximation (1), la surface de diffusion peut être une sphère *conformément à la loi de diffusion de Lambert.*

M. K. Angström me fait le reproche de considérer les surfaces diffusantes comme si elles rayonnaient de la chaleur (2).

Admettons un instant cette hypothèse. La loi du cosinus de Lambert doit s'appliquer, et la surface de diffusion, qui devient dès lors une surface d'émission, est une sphère. Mais on doit, dans ce cas, tenir compte des restrictions que comporte la loi de Lambert, restrictions qui sont de même nature que celles que j'ai données ponr la loi de diffusion.

F. de la Provostaye et P. Desains (3) ont montré que la loi du cosinus de l'émission n'était rigoureusement vraie que pour les surfaces couvertes de noir de fumée; qu'elle cessait même de l'être quand le noir de fumée était appliqué à l'essence, au lieu de l'être en flambant les surfaces. En appliquant une lame de verre sur l'une des faces du cube rayonnant, les résultats ont été en discordance complète avec la loi du cosinus.

Ainsi, la loi de Lambert n'est vraie que dans le cas particulier d'un corps absolument dénué de pouvoir réflecteur.

Dans mon travail sur la diffusion de la chaleur, je n'ai pas établi autre chose.

SUR LA THÉORIE DES ANOMALIES MAGNÉTIQUES (4);

PAR M. PILTSCHIKOFF.

Sur la proposition de M. le général Al. Tillo, auteur des Cartes magnétiques de l'Europe orientale, la Société Impériale de Géographie de Russie et l'Université de Kharkoff ont bien voulu me

---

(1) Note communiquée à l'Académie Royale des Sciences de Suède, p. 3.

(2) *Ibid.*, p. 6.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 60, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 393; 1848.

(4) Cet article est extrait d'un travail publié par l'auteur en langue russe.

charger de vérifier les observations de M. Smirnoff, qui, en 1874, a découvert de remarquables anomalies magnétiques aux environs de Bielgorod et de Koustarnaya (Gouvernement de Koursk). Mes recherches ont confirmé l'existence de ces anomalies et j'en ai en outre trouvé plusieurs autres, notamment à Prokhorovka, Mariyno, Nikolskoé, etc.

Pour déterminer les causes de ces anomalies, il a fallu étudier la corrélation qui existe entre les masses magnétiques perturbatrices et les déformations des diverses lignes isomagnétiques, savoir les lignes équipotentielles, isodynamiques, isogoniques et isocliniques. Mais c'était une nouvelle voie à ouvrir dans la Science; car, jusqu'à présent, la théorie des anomalies n'a pas encore été abordée ([1]). J'ai donc pensé à en créer une et, dans ce but, j'ai étudié la question originelle de la théorie des anomalies produites sur la surface de la Terre par une masse magnétique quelconque $\pm \mu$, qui se trouve à l'intérieur de la Terre. Voici l'exposition sommaire de ma méthode; c'est une méthode géométrique qui permet de trouver facilement diverses lignes isomagnétiques.

1. *Lignes équipotentielles.* — Plaçons l'origine des coordonnées au point A situé sur la surface de la Terre et supposons que la masse magnétique $\pm \mu$ se trouve à la distance r_0 audessous du point A. Prenons le méridien magnétique du point A pour l'axe des X et la normale à la surface de la Terre à ce point pour l'axe des V (axes des potentiels). On aura alors, pour la marche du potentiel du magnétisme terrestre normal, le long du méridien de A, l'équation

$$V' = k - nX, \tag{1}$$

k et n étant deux constantes, et, pour le potentiel de la force produite par la masse $\pm \mu$, l'équation

$$V'' = \frac{\pm \mu}{\sqrt{r_0^2 + X^2}}. \tag{2}$$

Construisons la courbe (2). En la faisant tourner autour de l'axe des V, on trouve une surface de révolution : j'appelle cette

([1]) Les seules indications que nous possédons ont été fournies par M. Thalén.

surface *la génératrice des lignes équipotentielles;* car, au moyen de cette surface, il nous sera facile de trouver toutes ces lignes. En effet :

Toutes les lignes équipotentielles ne sont autre chose que des projections sur la surface de la Terre des sections de la génératrice, faites par un plan glissant le long de l'axe des X, *à la condition de rester toujours parallèle à un plan invariable qui fait avec la direction positive* (*ou négative*) *de l'axe des* X *le même angle* φ *que fait la droite* (1) *avec la direction négative* (*ou positive*) *du même axe.*

Soit θ l'angle entre l'axe des X et la tangente au point d'inflexion de la courbe (2); si $\theta > \varphi$, toutes les lignes équipotentielles sont acycliques; si $\theta < \varphi$, il y aura des lignes fermées. Dans ce dernier cas, il y aura deux points essentiels sur le méridien de A, un point double de la ligne qui sépare les lignes acycliques des lignes fermées, point que Gauss appelle le *faux pôle* de la région anomale. L'autre point, que nous appellerons *vrai pôle local,* forme la limite des lignes fermées. Nous reviendrons sur ces deux points importants.

2. *Lignes isodynamiques.* — Menons du point q, où l'on suppose la masse $\pm \mu$ concentrée, un faisceau des droites aux divers points de la surface de la Terre; portons sur chaque droite, à partir du point q, un segment égal à la force magnétique produite par la masse $\pm \mu$ au point d'intersection de la droite avec la surface de la Terre. Les extrémités de tous ces segments se trouveront ainsi sur une surface ovoïde.

Menons du point q une droite qq' égale et parallèle à la force normale du magnétisme terrestre et au bout de cette droite construisons une seconde surface ovoïde identique à la première; il est clair que :

Une droite menée du point q *à un point quelconque* M_2 *de la seconde surface représente précisément la force* T, *résultante des deux composantes; la force* T' *du magnétisme terrestre normal et de la force* T'' *produite par la masse* $\pm \mu$ *au point d'intersection de la surface de la Terre avec une droite*

menée du point q au point M_1 *de la première surface; ce point* M_1 *sera choisi de maniè·e à correspondre au point* M_2 *de la seconde surface.*

Construisons une sphère ayant pour centre q et pour rayon T_i; soit s_{i2} la ligne d'intersection de cette sphère avec la seconde surface ovoïde. Portons sur la première surface ovoïde une ligne s_{i1} identique à la ligne s_{i2}; alors :

Le cône ayant pour sommet q et pour directrice s_{i1} *coupe la surface de la Terre suivant une courbe, qui est précisément la ligne isodynamique sur laquelle la force magnétique a la valeur de* T_i (1).

3. *Lignes isocliniques.* — Les deux surfaces ovoïdes précédentes, qu'on peut nommer *les génératrices des lignes isodynamiques,* sont en même temps *les génératrices des lignes isocliniques.* En effet, construisons un cône ayant pour sommet q, pour axe de révolution l'axe des V et pour angle au sommet $2\pi - i$; soient σ_{i2} la ligne d'intersection du cône avec seconde génératrice et σ_{i1} une ligne sur la surface de la première identique à σ_{i2} de la seconde; alors :

Le cône ayant pour sommet q et pour directrice σ_{i1} *coupe la surface de la Terre suivant une courbe qui est précisément la ligne isoclinique sur laquelle l'inclinaison a la valeur i.*

4. *Lignes isogoniques.* — Ayant trouvé un diagramme des lignes équipotentielles, nous pouvons construire toutes les lignes isogoniques par un procédé graphique bien simple; en effet, on promènera sur ledit diagramme une règle faisant avec le méridien magnétique de A un angle invariable δ; si l'on marque successivement tous les points d'intersection de la règle avec diverses lignes équipotentielles, on obtiendra, en joignant par une ligne

(1) Quant aux lignes d'égales composantes horizontales du magnétisme terrestre, leur recherche peut être également simplifiée par l'introduction de quelques surfaces provisoires, mais je n'ose pas entrer dans les détails indispensables pour exposer cette recherche.

continue tous les points marqués, la ligne isogonique sur laquelle la déclinaison a pour valeur δ.

Les deux points sus-nommés de l'axe des X, savoir le faux pôle et le vrai pôle locaux, jouent un rôle important dans tous les systèmes des lignes isomagnétiques ; ils présentent les points où l'inclinaison est égale à $\pm 90°$, où l'intensité horizontale et, par conséquent, la déclinaison sont égales à zéro ; ils forment en outre les points d'intersection de toutes les lignes isogoniques, etc.

E. van AUBEL. — An experimental study on the influence of magnetism and temperature on the electrical resistance of bismuth, and its alloys with tin and lead (De l'influence du magnétisme et de la température sur la résistance électrique du bismuth et de ses alliages avec l'étain et le plomb); *Phil. Mag.*, 5e série, t. XXV, p. 191; 1888.

Dans son Mémoire, M. van Aubel étudie le bismuth sous trois états différents : 1° coulé et refroidi lentement; 2° coulé et refroidi rapidement; 3° comprimé. Les échantillons qu'il emploie renferment des traces de cuivre, de plomb, de fer et de nickel. Il les coule en cylindres fins, les place dans un bain-marie à différentes températures entre les pôles d'un électro-aimant parcouru par un courant de 28 ampères. Les résistances sont mesurées par la méthode de Thompson ou par celle de Kirchhoff, au moyen d'un galvanomètre *dead-beat* de Siemens :

1° *Influence de la température.* — La résistance s'accroît généralement avec la température, mais quelquefois elle diminue sans qu'on puisse attribuer cette diminution à la présence de l'étain ou du plomb, comme l'auteur s'en assure par l'étude des alliages.

2° *Influence du magnétisme.* — L'existence d'un champ magnétique a toujours pour effet de produire un accroissement de résistance; mais cet accroissement est plus faible que celui qu'avait annoncé M. Righi.

3° La résistance du bismuth comprimé diminue de 16°,8 à 42°,4 ; mais, vers 76°, elle a éprouvé un léger accroissement.

L. Houllevigue.

HERBERT TOMLINSON. — The recalescence of iron (Sur la recalescence du fer); *Phil. Mag.*, 5e série, t. XXV, p. 103; 1888.

Ce phénomène, découvert par Barrett et désigné par lui sous le nom de *recalescence*, consiste en ce que du fer ou de l'acier, chauffé au rouge blanc et abandonné au refroidissement, subit à certains moments une élévation brusque de température, et augmente d'éclat.

L'auteur cherche la cause de ce phénomène dans un changement brusque d'état *physique*, subissant un retard, mais se manifestant alors sous forme de modification explosive, pour emprunter l'expression de Clerk Maxwell : phénomène analogue au magnétisme rémanent des électro-aimants, aux décharges résiduelles des bouteilles de Leyde, à la surfusion et au déplacement du zéro que produit le verre trempé des thermomètres.

M. Tomlinson cherche la cause du retard apporté à ces modifications allotropiques du fer dans l'action du frottement interne qui, par de brusques modifications, peut déterminer un arrêt momentané dans la transformation progressive de l'édifice atomique. C'est pourquoi, poursuivant ses précédentes recherches sur le même sujet (*Philos. Trans.*, vol. CLXXVII, p. 801) il est amené à étudier la variation de ce frottement interne pour le fer aux différentes températures.

Son appareil consiste en un fil fin de fer, traversé par un courant électrique de 30el Grove qui permet de l'échauffer : un ampèremètre et une boîte de résistance intercalés dans le circuit permettent de mesurer et de faire varier l'intensité du courant. On imprime au fil des oscillations de torsion, dont l'amplitude ne dépasse pas 1°; de la valeur des décréments logarithmiques observés on déduit, comme l'a montré l'auteur dans un précédent travail, la valeur du frottement interne aux différentes températures. Des nombres trouvés il résulte :

1° Qu'un fil porté à 1200°, puis refroidi, a un décrément logarithmique décroissant avec le temps jusqu'à une valeur constante, mais trois fois supérieure à celle qu'il avait avant d'avoir été soumis à cette opération, ce qui prouve que le métal n'est pas revenu à

son état moléculaire primitif, par suite de l'existence de ce frottement interne;

2° Que le décrément logarithmique et par suite le frottement interne subissent des accroissements très rapides vers 550° et 1100°C. environ. Ces deux températures sont aussi celles où se manifestent d'autres modifications physiques du fer, entre autres des changements dans les propriétés thermo-électriques et dans la résistance électrique, découverts par Tait; il y a donc à ces températures des modifications allotropiques qui sont, d'après l'auteur, la cause première du phénomène de la recalescence. M. Tomlinson indique aussi les hypothèses faites par d'autres savants pour expliquer ce curieux phénomène. Ainsi, d'après Forbes, il faudrait en chercher la cause dans de brusques modifications de la conductibilité thermique, tandis que F. Newall les interprète par la formation de composés chimiques, accompagnée d'un brusque dégagement de chaleur.

L'auteur ne semble avoir aucune connaissance des résultats beaucoup plus précis consignés dans la thèse de doctorat de M. Pionchon (p. 43-50), et antérieurs à ses propres travaux; en tous cas, il n'y fait aucune allusion.

L. Houllevigue.

Albert A. MICHELSON et Edward MORLEY. — On a method of making the wave-length of sodium light the actual and practical standard of lenght (Sur une méthode pour faire de la longueur d'onde de la lumière du sodium l'étalon actuel et pratique de longueur); *Philosophical Magazine*, t. XXIV, p. 463; 1887.

La méthode proposée consiste à faire interférer deux rayons, à faire varier le chemin parcouru par l'un d'eux d'une longueur déterminée, et à évaluer cette longueur par le nombre de franges qui passent sous le fil du réticule. Les auteurs ont réussi à faire interférer des rayons avec une différence de marche de 200000 longueurs d'onde, en employant comme source de lumière un tube de Geissler contenant du sodium. Ils estiment qu'on peut apprécier dans ces conditions $\frac{1}{10}$ de longueur d'onde, ce qui donnerait une approximation de $\frac{1}{2000000}$.

D'autres expériences ont été faites avec du thallium, du lithium et de l'hydrogène, qui ont donné des franges avec des différences de marche allant jusqu'à 50000 ou 100000 longueurs d'onde. La raie rouge de l'hydrogène a montré cette particularité intéressante, que les franges disparaissent pour des différences de marche de 15000 et de 45000 longueurs d'onde, ce qui ferait supposer que cette raie est double, mais beaucoup plus resserrée que la double raie du sodium. Ce dédoublement n'a pas encore été observé directement. GOUY.

ALBERT A. MICHELSON et EDWARD MORLEY. — On the relative motion of the Earth and the luminiferous æther (Sur le mouvement relatif de la Terre et de l'éther lumineux); *Philosophical Magazine*, t. XXIV, p. 449; 1887.

Les auteurs ont repris, dans de meilleures conditions, leurs expériences antérieures (¹), qui avaient pour objet d'examiner s'il est possible de mettre en évidence, par des phénomènes d'interférences, le mouvement relatif de la Terre et de l'éther. La méthode employée consiste, comme précédemment, à faire interférer deux rayons ayant parcouru dans l'air des chemins égaux, l'un dans la direction du mouvement de la Terre, l'autre dans une direction perpendiculaire; en faisant tourner l'appareil de 180°, on doit observer, si l'éther est immobile, un déplacement des franges.

Dans de pareilles expériences, les termes de l'ordre du rapport $\frac{v}{V}$ de la vitesse de la Terre à la vitesse de la lumière s'éliminent du résultat final, qui ne dépend que des termes de l'ordre de $\frac{v^2}{V^2}$, circonstance qui exigerait peut-être une revision très attentive de la théorie.

Pour éviter les trépidations et les chocs pendant la rotation de l'appareil, celui-ci est placé sur un flotteur reposant sur un bain de mercure. Le chemin parcouru par les rayons, amplifié par plusieurs réflexions, est d'environ 11^m, le déplacement prévu est de 0,4 frange avec la lumière du sodium.

(¹) *American Journal*, 1881. Analysé dans le *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. I, p. 152; 1882.

Les expériences ont donné des résultats nettement négatifs; le déplacement réel serait certainement plus petit que la vingtième partie du déplacement prévu. Il en résulterait donc que l'éther partage, au moins en grande partie, le mouvement de la Terre, ce qui obligerait à transformer la théorie de l'aberration [1].

Les auteurs terminent leur Mémoire en décrivant plusieurs autres dispositifs qu'ils se proposent d'employer pour l'étude de la même question.

GOUY.

SVANTE ARRHENIUS. — Ueber das Leitungsvermögen beleuchteter Luft (Conductibilité de l'air éclairé); *Wied. Ann.*, t. XXXIII, p. 638; 1888.

L'auteur a confirmé, par les expériences suivantes, les résultats indiqués dans son premier Mémoire [2]. Un tube cylindrique court est fermé à une extrémité par une plaque de quartz de 3^{mm} d'épaisseur; deux fils de platine sont soudés dans la paroi à une petite distance de la plaque et deux pointes placées en dehors et très près de cette plaque permettent de faire passer des étincelles électriques de façon à illuminer l'intervalle compris entre les deux fils. Ces fils sont réunis à un galvanomètre sensible et à une pile de 38 éléments Latimer-Clark.

Tant que les étincelles ne passent pas, le galvanomètre reste au repos; dès qu'elles commencent à passer, il dévie d'environ 100 divisions. L'interposition d'un corps isolant peu transparent ramène l'aiguille presque au 0°, il en est de même si l'on éloigne les étincelles de la plaque de quartz ou si cette plaque vient à se dépolir par l'action des étincelles.

La déviation passe par un maximum pour une pression de 4^{mm} à 5^{mm}, les résultats sont identiques à ceux observés dans la lumière de la cathode. On peut donc, pour constater la conductibilité électrolytique de l'air éclairé, reprendre le tube à angle droit

---

(1) On lira avec intérêt, sur le rapport de l'éther et des corps pondérables et la théorie de l'aberration, un important Mémoire de M. Lorenz (*Archives néerlandaises*, t. XXI).

(2) *Voir* p. 206 de ce volume.

muni d'une plaque d'aluminium et d'un fil de platine décrit dans le premier Mémoire, avec cette différence que la seconde branche porte un tube latéral qui permet d'y introduire deux fils très rapprochés fixés dans la tubulure par de la gomme laque.

On mesure la différence de potentiel entre ces fils et l'on trouve avec un fil de zinc ordinaire et un fil de platine une différence moyenne de $0^{volt},86$ quand la pression varie de $0^{mm},3$ à $0^{mm},22$. Le courant marche dans l'air du Zn au Pt, et diminue peu à peu avec le temps, par suite probablement d'une légère oxydation du zinc; ces résultats sont semblables à ceux que donnerait une couche d'eau entre les deux fils.

La différence observée étant du même ordre de grandeur que l'effet voltaïque entre les deux métaux, on peut en conclure que cet effet se produit au contact des métaux et du gaz ambiant. Il est probable aussi, quoiqu'on ne puisse le constater directement, que la lumière produit des effets analogues sur de l'air soumis à des pressions plus fortes; ce résultat serait d'accord avec les expériences de Hertz (1), qui a montré que l'air éclairé laisse passer plus facilement les étincelles que celui qui ne l'est pas.

C. Daguenet.

R. von HELMHOLTZ. — Versuche mit einem Dampfstrahl (Recherches sur un jet de vapeur); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 1; 1887.

Un jet de vapeur, s'échappant par un orifice de 1^{mm} à 2^{mm} de diamètre, éclairé obliquement et observé sur un fond noir, est invisible à sa partie inférieure et présente à sa partie supérieure l'aspect blanchâtre bien connu. Or on peut modifier cet aspect de plusieurs manières : si l'on approche une pointe électrisée, le jet devient immédiatement bleu d'azur ou bien, suivant la quantité d'électricité débitée par la machine, pourpre, rouge, jaune, vert, etc., colorations qui doivent être intimement liées aux dimensions des gouttelettes liquides; une pointe électrisée a donc le pouvoir de provoquer la condensation de la vapeur sursaturée qui se trouve à la partie inférieure du jet.

(1) *Ann. der Physik*, t. XXXI, p. 983.

On obtient le même résultat en approchant du jet de vapeur un fil de platine porté à une vive incandescence par un courant électrique ou des fils d'argent, de fer, de cuivre, de laiton, qu'on a simplement rougis dans une flamme, ou même du verre chauffé au-dessous du rouge, ou enfin une matière organique, bois, papier, etc., en combustion lente.

Les produits d'une flamme quelconque (la flamme de l'alcool pur exceptée), dirigés sur le jet à l'aide d'une cheminée ou par simple insufflation, produisent un effet très énergique, et l'auteur rappelle à ce sujet que, lorsqu'on visite les solfatares de Naples, les guides, pour montrer la vapeur d'eau qui se dissipe rapidement au soleil, brûlent quelques ramilles ou un morceau de papier, ce qui fait apparaître aussitôt de gros flocons de fumée blanche.

Enfin, des traces de certaines substances chimiques, introduites dans le jet de vapeur, produisent encore la même modification : tels sont les acides chlorhydrique et azotique, mais surtout l'acide sulfurique concentré.

On sait que les poussières solides provoquent la condensation des vapeurs sursaturées; mais leur présence ne saurait être invoquée ici pour l'explication de la plupart des faits qui précèdent. L'auteur croit devoir attribuer plutôt ces faits à des ébranlements moléculaires, dont il compare l'effet à celui des ébranlements mécaniques sur les liquides surfondus ou sursaturés : une flamme, par exemple, doit être le siège de mouvements intimes extrêmement variés, et les atomes chimiques, qui y passent incessamment d'une combinaison dans une autre, doivent s'y trouver dans des conditions toutes particulières d'instabilité; ces mouvements et ces états instables d'équilibre laissent encore des traces dans les produits de la combustion à une certaine distance de la flamme proprement dite et déterminent les phénomènes observés.

La lueur qui se produit à l'extrémité d'une pointe électrisée et la présence de l'ozone dans son voisinage montrent que cette pointe est la cause d'ébranlements comparables à ceux que provoquent les combustions vives, et l'analogie entre les deux phénomènes se retrouve encore dans ce fait qu'ils fournissent tous deux un moyen de faire passer l'électricité au travers des gaz.

Quant aux corps solides incandescents, ils peuvent agir, soit par

des particules solides émises par leur surface, soit par suite d'ébranlements chimiques qu'ils communiquent aux gaz environnants. CH. RIVIÈRE.

A. WULLNER. — Ueber den electrischen Rückstand und die Influenz in dielectrischen Körpern (Sur le résidu électrique et l'influence dans les diélectriques); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 19; 1887.

On sait que, quand on cherche à déterminer le pouvoir inducteur spécifique de la lame isolante d'un condensateur, on trouve un nombre qui augmente avec le temps de charge.

L'auteur a repris d'anciennes expériences pour étudier ce phénomène pendant les premiers instants de l'influence du diélectrique. La méthode consiste à observer, à l'aide d'un électromètre, les variations de potentiel d'un condensateur qui a reçu une charge déterminée: les premières lectures sont échelonnées à des intervalles de vingt secondes, les suivantes à des intervalles d'une ou deux minutes; les expériences ont porté sur des bouteilles de Leyde et sur des disques de verre, d'ébonite, de gomme-laque, de paraffine, de soufre et de mica.

D'une manière générale, le potentiel correspondant à une charge déterminée diminue très rapidement pendant les premières secondes, puis varie à peu près comme les termes d'une progression géométrique faiblement convergente. La loi de cette variation change d'une substance à l'autre, et ne reste même pas toujours la même pour une lame isolante donnée. La mesure du pouvoir inducteur spécifique après une charge aussi courte que possible donne aussi des nombres différents pour des substances qui sont en apparence identiques, mais, du moins, fournit toujours, pour une lame donnée, sensiblement le même résultat.

CH. RIVIÈRE.

F. EXNER. — Zur Contacttheorie (Sur la théorie du contact); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 53; 1887.

W. HALLWACHS. — Zur Theorie einiger Versuche Exner's (Théorie de quelques recherches de F. Exner); *ibid.*, p. 64.

D'après la théorie de la force électromotrice de contact, un conducteur métallique, mis en relation avec le sol, doit se mettre à un potentiel déterminé et prendre, par conséquent, une charge correspondant à ce potentiel; si l'on isole ensuite ce conducteur et qu'on vienne à modifier sa capacité, la charge restant constante, le potentiel changera, ce qu'on devra pouvoir reconnaître à l'aide d'un électromètre. Or les expériences instituées par M. Exner pour essayer de mettre cette variation en évidence ont toujours donné des résultats négatifs: en dernier lieu, il emploie comme conducteur variable un système de deux plateaux communiquant entre eux, placés d'abord au contact, et dont on double la capacité en les écartant l'un de l'autre; avec des plateaux de graphite, de cuivre, d'étain, on n'obtient rien; mais, avec des métaux facilement oxydables, comme le zinc, on observe des déviations que l'auteur attribue à l'électrisation de couches superficielles et isolantes d'oxyde, et c'est ainsi qu'il explique le résultat d'expériences que M. Uljanin avait opposées aux siennes et qui n'avaient été faites qu'avec des conducteurs de zinc ou de laiton.

M. Hallwachs attaque à son tour les conclusions de M. Exner: ce dernier disposait ses deux plateaux à l'intérieur d'une cage métallique dont il ne semble pas avoir tenu compte. M. Hallwachs refait la théorie de l'expérience en y introduisant cette condition et montre que la déviation indiquée par la loi du contact pouvait être très faible ou même tout à fait nulle; les détails publiés par M. Exner ne sont d'ailleurs pas assez circonstanciés pour permettre le calcul exact de cette déviation.

CH. RIVIÈRE.

J. ELSTER et H. GEITEL. — Ueber die Electricitätsentwickelung bei der Tröpfchenreibung (Production d'électricité par le frottement des gouttelettes liquides); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 74; 1887.

1° Quand on dirige le jet d'un pulvérisateur contre une plaque solide reliée à un électromètre, dont la surface est mouillée par le liquide, on peut observer des phénomènes électriques variables dus à l'influence de corps électrisés sur le jet ou sur la plaque réceptrice, mais le frottement des gouttelettes contre cette dernière ne produit pas d'électricité.

2° On observe, au contraire, une forte électrisation devant laquelle les phénomènes d'influence deviennent négligeables, quand le corps solide est recouvert d'un enduit de cire, de gomme laque, de soufre ou de graisse, qui l'empêche d'être mouillé; les feuilles de certaines plantes (capucines, tulipes, etc.) donnent des résultats remarquables; les gouttelettes deviennent positives, le corps frotté négatif. Un mince filet d'eau qui se résout en gouttes produit le même effet que le jet d'un pulvérisateur.

3° Une surface chaude, au contact de laquelle les gouttelettes liquides prennent l'état sphéroïdal, donne des résultats semblables : avec des gouttelettes d'eau ou d'éther, la surface est négative aux températures les plus élevées, positive aux températures plus basses; avec l'alcool, elle est toujours négative.

Ch. Rivière.

W. HANKEL. — Endgültige Feststellung der auf den Bergkrystallen an den Enden der Nebenaxen bei steigender und sinkender Temperatur auftretenden electrischen Polarisation (Fixation définitive des polarités électriques produites dans le cristal de roche aux extrémités des axes secondaires quand on élève ou qu'on abaisse la température); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 91; 1887.

Le Mémoire de M. Hankel renferme la description minutieuse des phénomènes électriques que l'auteur a observés sur deux échantillons de quartz. Comme dans ses précédents Mémoires, M. Hankel rapporte les effets assez complexes qu'il a obtenus par échauffement ou refroidissement à deux propriétés distinctes, la pyro-électricité (qu'il nomme *thermo-électricité*) et ce qu'il ap-

pelle l'*actino-électricité;* il est toujours en désaccord avec MM. Friedel et Curie en ce qui concerne le sens des axes de pyro-électricité et nous ne pouvons, au sujet de la critique générale de ses expériences, que renvoyer aux Notes que les deux savants français ont publiées dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. XCVI, p. 1262 et 1389 (année 1883). M. Hankel est d'ailleurs d'accord avec MM. Friedel et Curie en ce qui concerne l'effet produit par la compression.

CH. RIVIÈRE.

S. KALISCHER. — Ueber die Beziehung der electrischen Leitungsfähigkeit des Selens zum Lichte (Action de la lumière sur la conductibilité électrique du sélénium); *Wied. Ann.,* t. XXXII, p. 108; 1887.

Le sélénium passe pour avoir une résistance électrique moindre à la lumière que dans l'obscurité; le fait ne semble pas être absolument général, et M. Kalischer a eu entre les mains trois récepteurs à sélénium dont la résistance augmente peu à peu à la lumière pour diminuer ensuite dans l'obscurité. Toutefois, il y a encore un certain éclairement, mais un éclairement très faible, qui donne un maximum de conductibilité. Enfin, il y a peut-être quelque relation entre les phénomènes observés et la nature des armatures métalliques qui sont en contact avec le sélénium.

CH. RIVIÈRE.

J. GUBKIN. — Electrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung (Précipitation électrolytique d'un métal à la surface d'une dissolution saline); *Wied. Ann.,* t. XXXII, p. 114; 1887.

Avec une pile assez puissante (1000 éléments Planté), on peut faire passer un courant entre une électrode positive noyée dans une dissolution saline et une électrode négative placée au-dessus de la surface libre du liquide; c'est alors sur cette surface que se dépose le métal. L'auteur a étudié les conditions de cette expérience et les circonstances qui l'accompagnent.

CH. RIVIÈRE.

F. STREINTZ. — Experimentaluntersuchung über die galvanische Polarisation (Recherches expérimentales sur la polarisation galvanique); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 116; 1887.

Un diapason interrupteur ferme alternativement deux circuits : le premier comprend une pile, un galvanomètre et un voltamètre, le second un électromètre, l'une des électrodes du voltamètre et une lame de zinc plongeant dans une dissolution saturée de sulfate de zinc. On peut mesurer ainsi, à l'électromètre, la force électromotrice de polarisation très peu de temps après la rupture du courant polarisant.

Avec l'*aluminium*, cet intervalle de temps est encore trop long pour qu'on puisse mesurer la polarisation de l'électrode négative : cette polarisation, qu'on a trouvée antérieurement égale à $0^{volt},53$, disparaît en effet aussitôt après le passage du courant primaire dans le voltamètre. La polarisation de l'électrode positive est remarquable par la valeur considérable qu'elle peut acquérir (17 volts quand la pile est de $28^{v},8$); elle est, dans des limites très étendues, proportionnelle à la force électromotrice polarisante, dont elle est environ les $\frac{7}{10}$.

Avec l'*argent*, la polarisation de l'électrode négative est, au maximum, égale à $0^{v},96$, mais varie assez irrégulièrement avec l'intensité du courant polarisant. La polarisation de l'électrode positive croît avec la force électromotrice de la pile pour atteindre un maximum de $1^{v},4$.

CH. RIVIÈRE.

A. VON WALTENHOFEN. — Neuere Versuche über die Magnetiserungsformel (Nouvelles recherches sur la formule relative à l'aimantation); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 133; 1887.

Cette formule est la suivante :

$$y = kni\sqrt{l^3 d}.$$

y désigne le moment magnétique du barreau en unités C.G.S., l sa longueur et d son diamètre en centimètres, n le nombre des spires qui le recouvrent, i l'intensité du courant en ampères.

L'auteur, ayant eu l'occasion d'expérimenter un électro-aimant d'une grosse machine Edison, a trouvé pour le coefficient k la valeur 0,15. En joignant cette détermination à des observations antérieures, on a une série de mesures portant sur des barreaux dont le poids a varié dans le rapport de 1 à 3000, et qui ont donné pour k des nombres compris entre 0,12 et 0,15; les petites variations de ce coefficient semblent liées à la forme de l'électro-aimant ou à la qualité du fer. Ch. Rivière.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Wiedemann's Annalen.

T. XXXIV, n° 8ª; 1888.

H. Hertz. — *Sur les ondes électriques dans l'air et leur réflexion*, p. 609.

A. Schleiermacher. — *Sur la conductibilité calorifique des gaz*, p. 623.

A. Wullner. — *Influence de l'épaisseur et de l'éclat de la couche rayonnante sur l'apparence du spectre*, p. 647.

H. Lorberg. — *Remarques sur la théorie des courants électriques*, p. 662.

F. Kolacek. — *Contributions à la théorie électromagnétique de la lumière*, p. 673.

F. Narr. — *Action de la lumière sur les décharges statiques*, p. 712.

P. Volkmann. — *Remarques sur les changements de phase de la lumière réfléchie par les corps transparents au voisinage de l'angle de polarisation*, p. 719.

W. Hallwachs. — *Électrisation de plaques métalliques par leur illumination électrique*, p. 731.

R. Pictet. — *Remarques sur le Mémoire de M. Ad. Blumcke « Sur la mesure des poids spécifiques et des tensions de vapeur de quelques mélanges d'acides sulfureux et carbonique »*, p. 734.

H. Lorberg. — *Addition au Mémoire « Remarques sur la théorie des courants thermo-électriques »*, p. 736.

T. XXXIV; n° 8ᵇ, 1888.

H. v. Helmholtz. — *Nouvelles recherches sur l'électrolyse de l'eau*, p. 737.

F. Streintz. — *Sur la réaction électromotrice du voltamètre à aluminium*, p. 751.

H. JAHN. — *Recherches expérimentales sur les phénomènes calorifiques qui se produisent aux surfaces de contact de conducteurs hétérogènes*, p. 755.

E. EDLUND. — *Remarques sur le Mémoire de M. Tœppl : Sur la conductibilité du vide*, p. 786.

A. TAEPLER et R. HENNIG. — *Recherches magnétiques sur quelques gaz*, p. 790.

W. DONLE. — *Sur les anneaux de Fraunhofer et les phénomènes d'interférence des plaques voilées par l'haleine*, p. 801.

E. GUMLICH. — *Les anneaux de Newton dans la lumière transmise* (partie expérimentale), p. 827.

J. NORRENBERG. — *Réflexion totale sur les cristaux biréfringents*, p. 843.

J.-B. MESSERSCHMITT. — *Sur la réflexion diffuse*, p. 867.

E. BRODHUN. — *Sur le leucoscope*, p. 897.

PH. LENARD et M. WOLF. — *Luminescence de l'acide pyrogallique*, p. 918.

L. SOHNCKE. — *Contributions à la théorie de l'électricité de l'air*, p. 925.

F. BRAUN. — *Variation de volume des gaz par leur mélange; la pression d'une vapeur est-elle la même dans le vide que dans un gaz*, p. 943.

G. DRECKER. — *Dilatation, chaleur spécifique et compressibilité des dissolutions de chlorure de potassium et de chlorure de calcium*, p. 952.

L. NATANSON. — *Vitesse avec laquelle les gaz atteignent l'état de Maxwell*, p. 970.

W. VOIGT. — *Évaluation des constantes élastiques de la topaze et de la baryte*, p. 981.

E. GRIMSEHL. — *Mesure de l'intensité des sons*, p. 1028.

W. MICHELSON. — *Électro-aréomètre*, p. 1038.

A. OBERBECK. — *Recherches sur la correspondance des vibrations de deux pendules*, p. 1041.

W. MULLER-ERZBACH. — *Mesures de forces élastiques maximum par la vitesse de vaporisation*, p. 1047.

Rectification, p. 1048.

TABLE DES MATIÈRES.

SEPTEMBRE 1888.

15499 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

JOURNAL
DE PHYSIQUE
THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER.

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLUARD, ANDRÉ, ANGOT, BAILLAUD, H. BECQUEREL, BENOIT, BERTHELOT,
BERTRAND, BICHAT, BLONDLOT, BOURBOUZE,
BOUTAN, BRANLY, BRILLOUIN, BRISSE, CAILLETET, CASPARI,
CHAUTARD, CROVA, DAGUENET, DAMIEN, DECHARME, DEPREZ, DUFET,
DUHEM, DUTER, ÉLIE, FERNET, FOUSSEREAU, GARIEL, GERNEZ, GOUY, GRÉHANT,
GUÉBHARD, GRIPON, JOUBERT, KROUCHKOLL, LEDUC, LEMOINE, LESPIAULT,
LIPPMANN, J. MACÉ DE LÉPINAY, MALLARD, MAREY, MARIÉ-DAVY, MAURAT,
MERCADIER, MOUTIER, NEYRENEUF, PELLAT, RAYET, RESAL, RIVIÈRE,
DE ROMILLY, SARRAU, SEBERT, VIOLLE, WOLF.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VII. — OCTOBRE 1888.

PARIS,
AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,
40, RUE D'ULM, 40.

Par application de la loi du 7 avril 1879, tous les bureaux de poste de France, d'Algérie, de Belgique, de Danemark, de Hollande, d'Italie, de Norvège, de Portugal, de Suède et de Suisse sont autorisés à recevoir les abonnements. Nos lecteurs n'ont qu'à verser la somme de 15 francs au nom de M. Ch. Brisse, *Administrateur du Journal*, rue de Bécon, n° 55, à Courbevoie (Seine). Ils n'ont ni lettre ni mandat à envoyer, ni aucuns frais supplémentaires.

Toutes les réclamations doivent être adressées à M. **Brisse**, 55, rue de Bécon, à Courbevoie (Seine).

Le *Journal de Physique théorique et appliquée* paraît chaque mois et forme par an un volume grand in-8 de 36 feuilles, avec figures dans le texte. Les seize premiers volumes, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887 se vendent séparément.. 15 fr.

Les abonnements sont annuels et partent de janvier.

Prix pour un an (12 numéros) :

Paris et pays faisant partie de l'Union postale............. 15 fr.
Autres pays.... 17

On s'abonne dans tous les bureaux de poste, au nom de M. Ch. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

Tout ce qui concerne la rédaction doit être adressé à M. Bouty, rue du Val-de-Grâce, 9.

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé à M. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

SUR L'INTENSITÉ ABSOLUE DE LA PESANTEUR;

PAR M. LE COMMANDANT DEFFORGES.

(3e article) (1).

IV. — PENDULES DE BRUNNER.

Les avantages de la méthode d'observation que nous avons décrite en dernier lieu, au point de vue de l'élimination des erreurs systématiques, sont évidents en théorie; mais il est nécessaire d'examiner si les conditions à satisfaire, déterminées par l'analyse, sont faciles à réaliser dans la pratique.

Avant tout, il faut fixer une limite de l'erreur à craindre. L'examen attentif des résultats obtenus pour la détermination de la correction de pendule dans la mesure des différences de longitude permet de fixer à $0^s,1$ l'erreur à craindre dans l'appréciation de la marche diurne d'une horloge.

En se proposant de ne pas laisser subsister, dans la détermination de la durée théorique τ d'un pendule réversible, d'autre erreur que celle qui provient de l'horloge de comparaison, on est conduit à adopter comme limite de la valeur absolue des erreurs systématiques tolérables dans un appareil fondé sur la méthode précédente

$$0^s,0000001,$$

soit moins de $\frac{1}{100}$ de seconde par jour.

Pour que le terme

$$\frac{\pi^2}{g}\varepsilon(p_2 - p_1)$$

n'atteigne pas

$$0^s,0000001,$$

il faut et il suffit, avec un support d'élasticité

$$\varepsilon = 0,00001,$$

soit à peu près l'élasticité du support de Repsold du Service géographique, que

$$p_2 - p_1 < 0^{kg},01$$

ou que les deux pendules aient même poids à 10^{gr} près.

---

(1) Voir p. 239 et 347 de ce volume.

Il ne paraît pas difficile de réaliser deux pendules remplissant cette condition.

La condition d'élimination de l'influence de la différence des rayons de courbure est un peu plus délicate : elle dépend de la valeur de cette différence, et par conséquent aussi de l'importance du chiffre représentant le rayon de courbure absolu. Sans entrer dans des détails qui seraient oiseux à cette place, je dirai qu'il est facile de rencontrer, avec les méthodes de taille connues, des courbures de plusieurs dixièmes de millimètre de rayon, avec des différences du même ordre d'un couteau à l'autre. En particulier, la méthode décrite par Kater (¹) conduit presque infailliblement à ce résultat.

Si donc on exprime, en fonction de la différence, $\rho - \rho'$, des rayons de courbure des deux couteaux employés, la condition que le terme

$$\frac{\pi^2}{g}(\rho - \rho')\left(\frac{h_1}{h_1 - h'_1} - \frac{h_2}{h_2 - h'_2}\right)$$

soit inférieur à

$$0^s,0000001;$$

en supposant que

$$\frac{h_1}{h'_1} = \frac{3}{2}$$

et

$$\frac{h_2}{h'_2} = \frac{3}{2}(1 \pm \alpha),$$

on trouve

$$12\alpha\frac{\pi^2}{g}(\rho - \rho') < 0,0000001$$

ou, très approximativement,

$$\alpha < \frac{0,0000001}{12(\rho - \rho')}.$$

On forme alors le Tableau suivant :

$\rho - \rho'$.	α (valeur limite).
m	
0,00001	$\frac{1}{1200}$
0,0001	$\frac{1}{12000}$
0,001	$\frac{1}{120000}$

(¹) Cette méthode consiste à aiguiser le couteau sur un plan garni d'émeri très fin et, après avoir obtenu une arête aussi nette et fine que possible, de passer doucement cette arête sur le plan pour abattre les inégalités du tranchant et donner à l'arête une forme rectiligne.

C'est-à-dire, si la différence des rayons de courbure moyens des deux couteaux est inférieure au centième de millimètre, l'égalité des rapports $\frac{h_1}{h'_1}$, $\frac{h_2}{h'_2}$ doit être réalisée au $\frac{1}{1200}$ près, pour satisfaire aux conditions d'élimination. En ne considérant qu'un pendule de 1^m, le constructeur a une tolérance d'environ $\frac{4}{10}$ de millimètre pour la position du centre de gravité.

La réalisation de l'égalité des deux rapports dans deux pendules distincts avec cette approximation ne présente pas de sérieuses difficultés.

Mais si les rayons de courbure des couteaux sont tels que leur différence atteigne $\frac{1}{10}$ de millimètre ou plus, la valeur de α devient si petite que le plus habile constructeur ne peut répondre avec une précision suffisante de la position des deux centres de gravité.

C'est donc, à la fois, par une juste répartition des masses dans les deux pendules et par le travail de l'arête des couteaux que l'on arrivera à faire disparaître l'influence des rayons de courbure. Or, il est difficile de rendre ces derniers égaux à cause de leur petitesse. C'est en les rendant aussi faibles que possible qu'il faut chercher à diminuer leur différence. C'est au moins à cette solution, comme on le verra tout à l'heure, que je me suis arrêté.

MM. Brunner frères, les habiles constructeurs bien connus, ont construit, pour le Service géographique, un appareil pour la mesure de l'intensité de la pesanteur fondé sur ces principes (*Planche hors texte*). Il comprend :

Deux pendules ayant 1^m et $0^m,50$ entre les arêtes de leurs couteaux communs;

Un plateau servant de support et destiné à être scellé à deux piliers;

Un appareil pour mesurer l'étendue de l'entraînement du support par les pendules en mouvement;

Un appareil destiné à l'observation des coïncidences;

Un comparateur pour la mesure de la longueur des deux pendules et la détermination de la position de leur centre de gravité.

Pendules. — Ils sont formés de tubes creux en laiton de 30^{mm} de diamètre, de 3^{mm} d'épaisseur, longs de 1^m et de $1^m,42$, terminés par des demi-sphères munies de pointes cylindro-coniques. Les couteaux y sont fixés à des oreilles en saillie, au moyen de

brides de pression à vis. Des masses de plomb, fixées à l'intérieur des cylindres, assurent la réversibilité.

Les pendules, extérieurement symétriques par rapport à leur centre de figure, ont même poids, à 1^{gr} près, et leurs centres de gravité sont sensiblement placés par rapport aux arêtes de leurs couteaux communs, à moins de $\frac{1}{10}$ de millimètre.

Les deux conditions imposées au constructeur par la méthode sont donc surabondamment remplies.

Les couteaux sont en agate. Les faces qui forment l'arête, inclinées à 60° l'une sur l'autre, sont terminées par deux biseaux microscopiques qui se coupent sous l'angle de 120°, laissant entre leurs plans une arête de forme arrondie dont la largeur ne dépasse pas deux ou trois microns.

C'est en diminuant ainsi la dimension transversale de l'arête du couteau que l'on peut parvenir à diminuer du même coup le rayon de courbure moyen.

Cette dimension peut être facilement mesurée en s'aidant de la disposition suivante :

Le couteau est placé à plat sur son dos devant une fenêtre bien éclairée sous un microscope de naturaliste grossissant au moins 500 fois et muni d'un micromètre. On éclaire ses faces, placées perpendiculairement au plan de la fenêtre, à l'aide de miroirs latéraux réfléchissant la lumière venant de la fenêtre. Les faces polies et planes du biseau réfléchissant la lumière dans la direction de l'axe optique du microscope, l'arête terminale courbe réfléchit la lumière envoyée par les miroirs en dehors de l'axe optique et apparaît sombre et sans éclat entre deux plages lumineuses qui la bordent (1). Il est dès lors facile d'en mesurer la largeur.

Les couteaux sont échangeables et peuvent être adaptés indifféremment aux deux pendules. Le dos des couteaux est un plan aussi parfait que possible et s'appuie, dans chaque pendule, sur une surface parfaitement plane soigneusement travaillée au tour et contre laquelle le couteau est étroitement serré par deux étriers à vis de pression. Des dispositions spéciales et minutieuses sont

---

(1) Ce phénomène est semblable à celui dont il sera question au sujet de l'incertitude signalée par Kater dans la mesure de la longueur.

prises pour éviter toute flexion ou déformation de l'arête provenant du serrage.

Pour définir et reproduire à volonté une position relative des couteaux et des pendules, les oreilles des pendules sont marquées, l'une de la lettre A, l'autre de la lettre B, à leurs deux extrémités. L'une des extrémités porte en outre un point sous la lettre, pour la distinguer de l'autre extrémité.

Les couteaux portent eux-mêmes une lettre à l'une seulement de leurs extrémités. Une combinaison quelconque des couteaux et des pendules peut donc être aisément définie par l'énoncé des couples de lettres qui se correspondent aux deux extrémités du pendule. Exemple : $\frac{\dot{A}A_3}{\underset{\cdot}{B}B_3}$ représente la combinaison dans laquelle les couteaux A_3 et B_3 sont fixés au pendule de façon que leurs extrémités marquées d'une lettre correspondent aux extrémités des oreilles du pendule marquées $\underset{\cdot}{A}$ et $\underset{\cdot}{B}$.

Plateau de support. — Pour avoir un support aussi ferme et aussi inébranlable que possible, il est nécessaire de recourir à la maçonnerie. Aussi, dans l'appareil de Brunner, le support se réduit à un bloc de bronze massif, percé d'une ouverture pour le passage des pendules, et portant, enchâssés dans le bronze, deux plans d'agate parfaitement travaillés. Une fourche mobile reçoit le pendule et, par le mouvement d'une vis de rappel, l'abaisse sans choc, toujours à la même place, sur les agates. Le plateau repose, par trois vis calantes, sur trois crapaudines massives en bronze, noyées en partie et scellées dans deux piliers. Trois fortes vis, engagées dans les crapaudines, permettent d'y lier invariablement le plateau après que le plan des agates a été rendu horizontal à l'aide d'un niveau. Le support fait alors, pour ainsi dire, corps avec les piliers.

La stabilité (inverse du coefficient de flexion) d'un pareil support est très grande. La flexion mesurée est 40 fois plus petite que celle des anciens supports usités à l'étranger. Néanmoins le pendule l'entraîne encore, quoique très faiblement.

Avec des piliers en briques cimentées, le déplacement des franges, pour une amplitude de 2°, sous l'influence de l'oscillation du pendule, atteint environ $\frac{1}{5}$ de frange claire ou obscure; cela

donne

$$\varepsilon = 0,0000006,$$
$$dL = 0,0000032.$$

Avec des piliers en pierre de Lorraine de $0^{mc},50$ chacun, très solidement fondés (Observatoire de Paris), l'écart des franges ne dépasse pas $\frac{1}{5}$ de frange claire ou obscure, soit

$$\varepsilon = 0,00000015,$$
$$dL = 0,0000008.$$

La correction à la longueur du pendule à secondes est, dans ce dernier cas, complètement négligeable. Avec un support aussi ferme, l'entraînement est insignifiant et la question du support n'a plus d'intérêt.

J'ai déjà exposé plus haut la disposition et le fonctionnement de l'appareil destiné à mesurer l'entraînement du support.

L'appareil destiné à l'observation des coïncidences sera décrit tout à l'heure à l'occasion de la méthode d'observation de la durée d'oscillation.

Comparateur. — Il est formé d'un banc en fer, porté par trois vis calantes permettant de le niveler exactement, lorsqu'il est horizontal, ou de le rendre exactement vertical, lorsqu'on l'applique à un mur à l'aide d'une potence en fer enfoncée dans le mur.

Sur le banc, en forme de double rail, glissent deux supports de microscopes.

Ces supports mobiles peuvent être solidement fixés au banc de façon à immobiliser les microscopes en laissant entre leurs axes optiques une distance qui peut varier de $0^{m},1$ à 1^{m}.

Trois glissières en bronze mobiles glissent sur des équerres en fonte fixées au banc. Ces trois glissières sont commandées par un arbre à trois excentriques et supportent le pendule et le mètre étalon. Le mouvement imprimé à l'arbre par un volant et une vis sans fin agissant sur une roue dentée permet de faire passer successivement et alternativement sous les microscopes le pendule et l'étalon.

Des mouvements lents très ingénieusement combinés permettent de donner aux deux extrémités du pendule et du mètre étalon les

déplacements nécessaires pour amener au point et rendre parallèles le pendule et le mètre étalon.

Le mètre étalon est en laiton, divisé sur argent en $\frac{1}{2}$ millimètres et porté par une règle en fonte en forme de T.

Le pendule repose, lorsque le comparateur est horizontal, sur deux doubles cônes en acier portés par deux des trois glissières.

La troisième glissière porte une fourche dans laquelle sont pratiqués deux V destinés à supporter le pendule par l'extrémité de ses couteaux lorsqu'on place le comparateur vertical. Dans cette position verticale, le mètre étalon est supporté par son milieu, l'écrasement de la partie supérieure sous son propre poids compensant l'allongement de la partie inférieure.

Le mètre étalon a été comparé, par M. le D[r] René Benoît, au mètre international.

V. — Méthodes d'observation.

Le choix du lieu d'observation a une grande importance. La distance des arêtes des couteaux dépend en effet à chaque instant de la température du pendule, qui dépend elle-même de la température ambiante. Ce n'est pas ici le lieu d'insister sur les causes qui rendent si délicate et si incertaine la mesure d'une température variable. La difficulté est telle qu'il n'y a qu'un parti à prendre pour la lever :

Observer à une température aussi constante que possible.

La salle d'observation doit donc être choisie au nord, à murs épais, en rez-de-chaussée ou en sous-sol, avec de rares ouvertures, ne voyant jamais le Soleil. Il ne faut pas tolérer de variations de température dépassant $0^\circ,5$ en vingt-quatre heures, sous peine de laisser subsister dans les résultats une erreur d'autant plus difficile à apprécier que les variations de température ont été plus grandes.

Avec une salle de température constante, la température du pendule sera donnée par trois thermomètres, placés dans son voisinage, un au milieu, deux vers les extrémités.

D'après la méthode exposée dans ces pages, la mesure de g comprend un certain nombre de mesures de durée d'oscillation,

deux mesures de longueur et la détermination de la position des centres de gravité des deux pendules.

Les mesures de la durée d'oscillation ont lieu, pour une même combinaison de couteaux, avec les deux pendules, poids lourd en haut et poids lourd en bas, en retournant, dans chaque position du poids, le pendule sur son plan de suspension autour de son axe de figure.

Les quatre séries doivent rigoureusement commencer et finir à la même amplitude.

On détermine la durée de l'oscillation, en comparant un certain nombre connu des oscillations des pendules au nombre d'oscillations que fait, dans le même temps, un garde-temps dont la marche est connue.

On peut, pour faire cette comparaison, employer deux méthodes, la méthode dite des passages et celle des coïncidences.

Méthode des passages. — La méthode des passages est très employée à l'étranger.

Voici comment elle se pratique ordinairement : Une marque déliée est faite sur une partie du pendule, sur la monture des couteaux par exemple. Le pendule étant en repos, on pointe cette marque à l'aide du fil vertical d'une lunette placée à une certaine distance perpendiculairement au plan d'oscillation. Le pendule étant ensuite en mouvement, on note les passages de cette marque derrière le fil et on les enregistre sur un chronographe. On observe ainsi un certain nombre de passages au commencement d'une série et le même nombre à la fin. On détermine approximativement, par les passages observés, la durée d'une oscillation. On en conclut d'abord le nombre des oscillations effectuées entre les deux passages moyens observés au commencement et à la fin de la série, puis la durée moyenne d'une oscillation.

Cette méthode présente de graves inconvénients. Au commencement d'une série, le pendule oscille avec une amplitude assez grande, et la vitesse linéaire de la marque au moment du passage est relativement considérable comme son excursion totale. A la fin de la série, au contraire, la vitesse devient très faible et l'excursion de la marque très courte.

Or, l'observation des passages de la marque est forcément

affectée, comme celle des passages d'étoiles, d'une erreur personnelle plus ou moins considérable, mais qui peut atteindre facilement un ou plusieurs dixièmes de seconde.

Si cette erreur personnelle restait constante dans l'observation des deux séries de passage, elle disparaîtrait dans la différence des heures moyennes des passages du commencement et de la fin. Pour qu'elle restât constante, il faudrait que le phénomène observé fût le même, et nous venons de voir qu'il n'en est rien. La variation de la vitesse de la marque entraîne presque forcément une variation de l'équation personnelle et la durée observée est entachée d'une erreur systématique provenant de cette variation.

Pour éliminer l'effet de cette variation, on observe d'habitude un nombre égal de passages impairs et de passages pairs, de la manière suivante :

25 passages pairs,
50 » impairs,
25 » pairs,

au commencement et à la fin de la série.

Cette élimination n'aura lieu que si l'équation personnelle reste la même dans l'observation des passages de droite à gauche et dans celle des passages de gauche à droite, ce qui est loin d'être prouvé. La méthode, ainsi pratiquée, peut atténuer dans une certaine mesure l'erreur personnelle, mais non la faire complètement disparaître.

En fait, je n'ai jamais eu, malgré des tentatives réitérées, de très bons résultats de l'emploi de la méthode des passages. La méthode des coïncidences m'a toujours donné des résultats plus réguliers et plus concordants.

Le colonel Orf, de l'état-major bavarois, a même trouvé une différence systématique, avec le même pendule, entre les résultats donnés par la méthode des passages et les résultats donnés par la méthode des coïncidences. Il est hors de doute que cette singulière anomalie doit être mise sur le compte de la variation de l'équation personnelle dans l'observation des passages.

M. Peirce a proposé de faire disparaître cet inconvénient en produisant l'image de la marque à l'aide d'une lentille mobile qu'on déplacerait entre les deux observations de façon à égaliser,

par un grossissement convenable de l'image, les vitesses apparentes de la marque au commencement et à la fin de la série. Mais, d'abord, le réglage de cette lentille est délicat, car il faut qu'en déplaçant la lentille le déplacement apparent de la marque dans le champ de la lunette d'observation reste symétrique par rapport au fil vertical, c'est-à-dire, que le pendule passe bien réellement par la verticale lorsque la marque passe derrière le fil. En outre, l'amplification de la vitesse apparente n'est obtenue qu'aux dépens d'une variation considérable dans les dimensions et l'aspect de l'image de la marque, ce qui est une nouvelle cause de variation de l'équation personnelle.

La méthode des passages n'a, d'ailleurs, de raison d'être employée que lorsqu'on n'a pas d'autre garde-temps qu'un chronomètre. Chaque fois qu'on aura une horloge à sa disposition, il sera plus sûr et plus commode à la fois d'observer les coïncidences du pendule et de l'horloge. L'observation des coïncidences est moins pénible et moins assujettissante que l'observation des passages.

D'ailleurs, à cause des variations de la marche horaire causée par la tension variable du ressort moteur, les chronomètres sont tout à fait impropres à la recherche de la valeur de la gravité. C'est, par une autre voie, la condamnation de la méthode des passages.

Méthode des coïncidences. — La méthode d'observation des coïncidences, telle que l'a pratiquée Borda, est trop connue pour qu'il soit utile de la rappeler ici.

La disposition de Borda présente un petit inconvénient. Le pendule et l'horloge, devant être très rapprochés l'un de l'autre, sont supportés par le même mur. Il y a lieu de craindre que le voisinage des deux suspensions, fixées à la même masse de pierre, ne favorise une action réciproque du pendule et du balancier de l'horloge, et ne trouble, d'une façon appréciable, le mouvement du pendule. Cette influence peut s'exercer même par l'intermédiaire de l'air, si les deux systèmes en mouvement sont assez voisins.

Préoccupé d'éviter cette action à distance, Bessel a séparé et éloigné le plus possible le pendule d'expérience de l'horloge de

comparaison. Dans l'appareil de Bessel, le fil du pendule porte en son milieu un petit cylindre, appelé le cylindre de coïncidence. Le balancier de l'horloge, qui est à huit pieds environ du pendule, porte, à son extrémité inférieure, un écran de papier noir dans lequel est découpée une ouverture exactement égale au cylindre de coïncidence. Derrière le pendule, une bande de papier noirci porte un trait blanc vertical dont la largeur est égale au diamètre du cylindre de coïncidence. Une lentille, placée entre le cylindre et l'écran, produit dans le plan de l'écran une image du cylindre et de la raie blanche. Une lunette, placée à 10^{m} (30 pieds) derrière l'horloge, permet d'apercevoir en même temps la fente de l'écran, le cylindre de coïncidence et la raie blanche. Le tout est réglé de façon que, le pendule et le balancier étant au repos, les trois images sont exactement superposées et le champ de la lunette paraît entièrement noir. Le pendule d'expérience et le balancier de l'horloge étant en mouvement, si leur différence de phase n'est pas nulle, ou, en langage ordinaire, s'ils sont séparés lors de leur passage par la verticale, on aperçoit à chaque oscillation, à travers la fente de l'écran, tout ou partie de la raie blanche. Lorsque les deux pendules viennent à coïncider et passent ensemble par la verticale, le blanc disparaît complètement, c'est le commencement de la coïncidence. Lorsqu'ils se séparent, le blanc réapparaît sous la forme d'un même filet qui grandit à chaque oscillation, c'est la fin de la coïncidence. Bessel notait ces deux instants et prenait leur moyenne pour l'heure de la coïncidence.

Il y a une vingtaine d'années, un observateur allemand, Vogel, eut l'idée de réduire la largeur de la fente dont est muni le balancier de l'horloge de Bessel à 1^{mm} ou 2^{mm}.

Il supprima le cylindre de coïncidence et la lentille intermédiaire. Derrière la fente mobile du balancier de l'horloge, il plaça une seconde fente fixe de même ouverture, tellement réglée que, le balancier étant immobile et vertical, les images des deux fentes se recouvraient exactement dans le champ d'une lunette placée derrière la fente fixe.

L'ensemble est disposé de façon que l'observateur aperçoit, encadrés dans l'image commune des deux fentes, l'arc divisé et la pointe inférieure du pendule. Ceux-ci sont fortement éclairés à l'aide d'un système de miroirs et de lentilles.

Lorsque le balancier de l'horloge est en mouvement, la fente mobile passe devant la fente fixe chaque fois que le balancier passe par la verticale. Tant que les deux fentes sont séparées, le champ de la lunette reste noir. Lorsqu'elles sont toutes deux dans le prolongement de l'axe de la lunette, on aperçoit dans le champ l'arc divisé et la pointe du pendule. Les deux fentes, à cause du mouvement du balancier, ne restent dans cette position relative que pendant un temps très court. Le peu de durée de l'impression lumineuse produit un phénomène de vision analogue à celui que produit la brusque et courte lueur d'un éclair, qui montre un cheval au galop, un oiseau volant à tire-d'aile, un train de chemin de fer lancé à toute vitesse, avec l'apparence d'une immobilité absolue. A chaque passage du balancier par la verticale, les deux fentes étant convenablement réglées, l'observateur voit dans la lunette, pendant un instant très court, l'extrémité du pendule immobile en un certain point de l'arc divisé et peut lire la graduation correspondant à ce point.

On choisit, comme instant de la coïncidence, le moment où le pendule est au zéro. Entre l'instant où le pendule a été vu au zéro et l'instant où il y revient de nouveau, l'un des pendules a perdu ou gagné une oscillation simple.

Si le pendule n'est pas vu exactement au zéro, il est vu, à une seconde déterminée, à droite, et, à la seconde suivante, à gauche du zéro.

On peut, pour avoir l'instant exact de la coïncidence, interpoler le temps proportionnellement aux distances de la pointe au zéro. Ceci n'arrive que si les coïncidences sont très rapprochées; dès que l'intervalle qui les sépare est un peu considérable, le pendule se déplace très lentement sur l'arc et peut même rester plusieurs secondes au zéro.

Cette méthode a été employée par Bruhns avec le pendule de Repsold et lui a donné des résultats très satisfaisants.

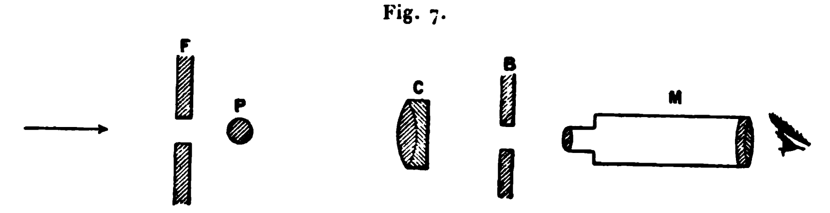
Je me suis approprié l'idée de Vogel, de définir, pour l'observateur, l'instant du passage du balancier de l'horloge par la verticale au moyen de l'apparition instantanée, à travers une fente mince, du pendule en mouvement. Mais j'ai assez sérieusement modifié le reste du procédé d'observation pour décrire en détail les dispositions et la méthode qui est employée régulièrement au Service géographique pour l'observation des coïncidences.

L'appareil destiné à cette observation a été construit, sur mes indications, par les frères Brunner, et peut être adapté à n'importe quelle horloge.

La double fente, employée par Vogel et après lui, par les observateurs allemands, a le très sérieux inconvénient de donner des images mal définies, confuses et fortement colorées. Cette imperfection des images a pour cause la diffraction et l'impossibilité de mettre ensemble, dans la lunette, la double fente et le pendule au point.

J'ai disposé, devant le balancier de l'horloge, un collimateur C qui donne, sur la fente étroite B dont le balancier est muni à son extrémité inférieure, une image très réduite et très éclairée de la pointe P du pendule. Le pendule et le balancier étant immobiles, on peut, avec les moyens de réglage dont dispose l'observateur, faire coïncider exactement le plan de l'image avec le plan des bords minces de la fente et l'axe de l'image à peu près avec celui de la fente.

Fig. 7.



Derrière la fente du balancier est un prisme à réflexion totale, à travers lequel un fort microscope M est pointé sur ladite fente.

La fente et l'image de la queue du pendule, étant dans un même plan, peuvent être très exactement mises ensemble au point du microscope et les images sont nettes et sans irisation.

Tout auprès de la queue du pendule et derrière, est une fente F à bords mobiles et verticaux, éclairée par un miroir. Nous l'appellerons *la fente du pendule* pour éviter toute confusion dans le langage. La position des bords mobiles de cette fente est réglée de manière que, dans le microscope de l'appareil de coïncidences, on voie, à travers la fente du balancier, la queue du pendule encadrée par les bords mobiles de la fente du pendule et ne laissant passer entre elle et eux qu'un très mince filet lumineux.

(¹) La *fig*. 7 est un simple schéma.

Si l'on met alors le balancier de l'horloge en mouvement, on aperçoit, à chaque oscillation, pendant un instant très court, la queue du pendule ainsi encadrée (*fig.* 8).

Si le pendule est mis à son tour en mouvement, tant que les deux appareils oscillants sont en discordance, on ne voit, à chaque passage du balancier, que la fente du pendule sous cet aspect (*fig.* 9).

Lorsque le moment de la coïncidence approche, on voit, à chaque passage pair, par exemple, pour fixer les idées, la queue du pendule, qui paraît immobile, empiéter sur la fente et la

Fig. 8.

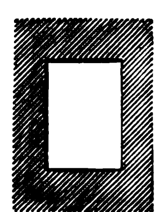
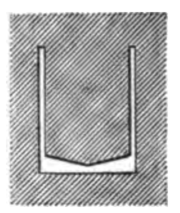


Fig. 9.



masquer de plus en plus (*fig.* 10). A un instant donné, un filet blanc apparaît derrière la queue du pendule.

On note cet instant. Quelque temps après, l'espace blanc, qui se trouvait en avant de la queue, et qui va toujours en diminuant, se réduit à un mince filet, puis disparaît complètement. On note encore cet instant.

Les mêmes phénomènes se produisent aux passages impairs. On a donc en réalité quatre instants à noter, correspondant à deux apparitions et à deux disparitions de filets lumineux. Leur moyenne est l'heure de la coïncidence.

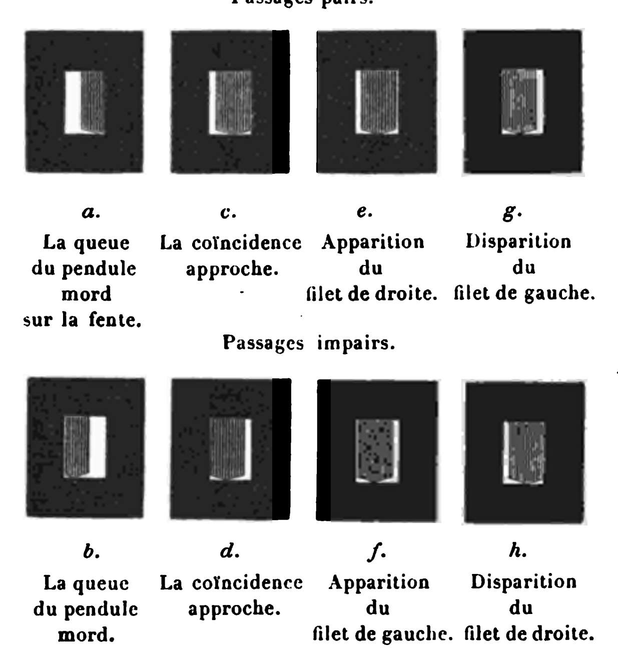
Il est clair que, en négligeant l'influence du décroissement de l'amplitude pendant la durée du phénomène, l'apparition et la disparition d'un des filets se produisent à un intervalle de temps égal, l'une avant, l'autre après le moment exact du passage du pendule par la verticale. La moyenne des heures de l'apparition et de la disparition du filet de droite doit donc être la même que la moyenne des heures de l'apparition et de la disparition du filet de gauche. C'est une précieuse vérification. La différence des deux moyennes peut donner une idée nette de l'erreur probable de l'observation de l'heure de la coïncidence.

Si la coïncidence durait un peu longtemps, il y aurait lieu, à cause du décroissement de l'amplitude, de calculer, en fonction de ce décroissement, l'heure de la coïncidence déduite des quatre instants observés, dont elle ne serait plus exactement la moyenne. (*Voir* la Note à la fin du Mémoire.) Dans la pratique, les filets étant très minces, la coïncidence ne dure qu'un temps très court, deux minutes au plus. Pendant ce temps, le décroissement de l'amplitude est si faible, que l'heure exacte de la coïncidence ne diffère pas de la moyenne des quatre instants observés.

Fig. 10.

Aspects des phénomènes successifs d'une coïncidence.

Passages pairs.



Outre l'avantage de porter avec soi une indication précise de l'erreur probable de l'observation, cette méthode en a un autre.

Si l'on définit la coïncidence le passage simultané des deux pendules par la verticale, sans faire d'hypothèse sur le sens de leur mouvement, on voit que les pendules peuvent coïncider lorsqu'ils marchent en sens contraire. Ce genre de coïncidences, que je nommerai *discordantes,* par opposition avec les coïncidences or-

dinaires que nous appellerons *concordantes,* ne peut être observé avec les méthodes anciennes.

L'appareil du Service géographique permet de les observer aussi aisément que les coïncidences *concordantes.* L'observation en est même plus sûre, parce que, les pendules marchant en sens inverse au moment de l'apparition de l'image, le phénomène est plus instantané encore que lorsqu'ils marchent dans le même sens.

Voici une série de coïncidences observées au Bureau international des Poids et Mesures, à Sèvres, en mars 1888.

17 *mars.*

	h m s	h m s	h m s
	1.57. 6		
1re coïncidence...	15	1.57.17,5	1.57.17,5
(Amp. = 45').....	20	17,5	
	29		
	2.53.30		
4e coïncidence ...	41	2.53.42,5	2.53.32,5
(Amp. = 27').....	44	42,5	
	55		
	3.49.34		
7e coïncidence ...	51	3.49.56,5	3.49.56,0
(Amp. = 15').....	50. 2	55,5	
	17		
	4.45.36		
10e coincidence ..	46. 3	4.46. 6,5	4.46. 7,0
(Amp. = 8')......	10	7,5	
	39		

On voit combien est faible l'écart des deux heures obtenues pour l'époque de la coïncidence par la combinaison deux à deux des quatre instants observés.

Cet écart, nul aux grandes amplitudes, atteint une seconde pour les amplitudes voisines de 10' et atteindrait quatre ou cinq secondes pour une amplitude de 2', amplitude à laquelle les coïncidences sont encore parfaitement observables quand l'appareil est convenablement réglé.

On peut admettre que l'incertitude de l'heure observée d'une coïncidence est toujours inférieure à une seconde pour une am-

plitude notable (1°), à deux secondes pour une amplitude moyenne (10′), à quatre secondes pour une amplitude faible (2′).

La précision de $0^s,000001$ dans l'observation de la durée est donc atteinte par l'appareil de coïncidences, sauf les erreurs de l'horloge, en 1000^s, 1400^s ou 2000^s, soit en 17^m, 24^m ou 34^m, suivant le cas.

Aucun autre procédé d'observation ne donne une pareille précision.

Les durées ainsi observées doivent être ramenées, par les formules connues, à une même température et à l'arc infiniment petit.

L'amplitude doit être lue à intervalles réguliers pendant chaque série. La décroissance régulière est un critérium de la régularité de l'oscillation et de l'absence d'action troublante extérieure imprévue. L'amplitude observée à un instant t doit satisfaire à l'expression

$$\alpha = \alpha_0 e^{-At+Bt^2},$$

dans laquelle α_0 est l'amplitude à l'origine du temps, A et B deux coefficients qui dépendent à la fois du couteau, du pendule et de leur ajustement réciproque.

La mesure de la longueur s'effectue dans le comparateur, soit verticalement avec le pendule suspendu, soit horizontalement avec le pendule couché. La différence des deux longueurs, ou l'allongement du pendule sous son propre poids, est inappréciable et de l'ordre des erreurs d'observation.

Le point délicat dans la mesure de la longueur est l'éclairage des couteaux. Ils ne sont pas lumineux par eux-mêmes et doivent être illuminés pour être pointés. Deux modes d'éclairage se présentent naturellement : ou bien le couteau est éclairé de façon à paraître noir sur un fond lumineux, ou bien il apparaît illuminé sur un fond sombre. Kater, le premier, en 1818, eut à mesurer la distance entre deux arêtes opposées de couteau et employa les deux éclairages. Pour obtenir le premier, il plaçait simplement sous l'arête, dans le champ du microscope, une feuille de papier blanc; pour réaliser le second, il éclairait, à l'aide d'un miroir plan convenablement disposé, la face supérieure du couteau de façon que cette face réfléchît la lumière dans la direction de

l'axe optique du microscope, apparaissant dès lors lumineuse sur le champ obscur.

Il répéta consciencieusement la mesure avec les deux éclairages un grand nombre de fois et trouva entre les deux mesures une différence constante de 11^{microns},5 qu'il ne sut pas expliquer.

La distance mesurée avec les couteaux clairs était la plus longue; Kater prit la moyenne comme représentant la vraie longueur.

Depuis Kater, la plupart des observateurs qui ont employé des pendules à deux couteaux et mesuré la distance des arêtes par une méthode optique ont signalé la même différence, plus ou moins accusée. Elle paraît plus faible avec les couteaux d'acier. Cette anomalie fut mise longtemps sur le compte soit de la diffraction, soit de l'équation personnelle. En voici l'explication très simple.

Quand le couteau apparaît sombre sur champ clair, la lumière qui atteint l'œil de l'observateur entre dans le microscope parallèlement à son axe optique, et la ligne de séparation d'ombre et de lumière dans le plan focal, si le microscope est au point sur l'arête du couteau, est l'image de la génératrice du cylindre de l'arête qui serait la ligne de contact d'un plan vertical tangent audit cylindre.

Si, au contraire, le champ restant sombre, la face supérieure du couteau est éclairée de façon à réfléchir la lumière parallèle venant d'une lentille ou d'un miroir dans la direction de l'axe optique du microscope, tout rayon lumineux MP (*fig.* 11) frappant la face entrera dans le microscope, mais tout rayon lumineux NR frappant le cylindre de l'arête sera, à cause de la courbure, réfléchi dans une autre direction et n'entrera pas dans le microscope. L'arête paraîtra sombre et la ligne de séparation d'ombre et de lumière dans le plan focal sera l'image de la génératrice de tangence ou d'intersection I de la face supérieure du couteau et du cylindre de l'arête.

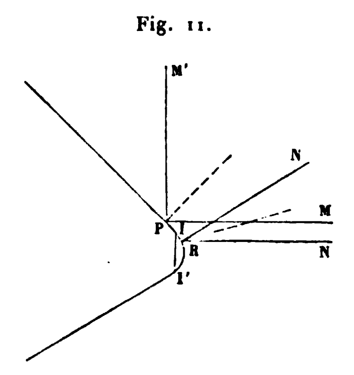
La distance, dans le microscope, des deux lignes apparentes d'intersection d'ombre et de lumière dans les deux modes d'éclairage est la flèche de courbure du cylindre de l'arête. Nous avons dit plus haut comment on peut mesurer la corde.

On se rend compte de la vérité de cette explication que j'ai donnée en avril 1883, et que M. Oppolzer publia, indépendamment, en octobre 1883, en établissant à la fois les deux modes

d'éclairage. On voit alors, dans le champ du microscope, une bande sombre entre deux plages blanches : c'est l'arête qui n'envoie aucun rayon dans le microscope, réfléchissant les rayons qui la frappent en dehors de l'objectif.

On peut même, comme l'a fait M. Lorenzoni à Padoue, utiliser ce double éclairage pour rendre le pointé de l'arête comparable au pointé d'un trait de mètre étalon.

Fig. 11.



De tout cela, il résulte que la mesure de la longueur avec les couteaux clairs sur champ obscur donne un résultat trop grand de la somme des flèches de courbure des arêtes des couteaux, et que la mesure doit se faire en éclairant les couteaux par-dessous, à l'aide de la lumière parallèle à l'axe optique du microscope.

La détermination de la position du centre de gravité se fait comme avec l'appareil de Repsold. Le pendule est mis en équilibre sur un des doubles cônes qui le supportent; un des microscopes est alors pointé sur une arête de couteau, la plus rapprochée du centre de gravité par exemple. Le pendule est alors retourné sur son double cône, remis en équilibre et le second microscope pointé sur l'arête de l'autre couteau, le plus éloigné cette fois du centre de gravité.

La distance des deux microscopes donne $h - h'$; on connaît la longueur $h + h'$, on en déduit facilement h et h'.

Note sur l'observation des coïncidences.

Dans l'observation des coïncidences, l'heure même de la coïncidence n'est généralement pas observée directement : elle est la moyenne de plusieurs instants, deux ou quatre, précédant et suivant la coïncidence exacte ou le passage simultané des deux appareils oscillants par la verticale.

Dans la méthode de Borda, par exemple, la croix de Saint-André, tracée sur la lentille du balancier de l'horloge, paraît bissectée par le pendule pendant un certain nombre d'oscillations. Ce nombre va croissant à mesure que l'amplitude diminue et il vient un instant où la coïncidence, ou plutôt l'apparence de la coïncidence, dure si longtemps que l'heure moyenne calculée à l'aide des instants observés ne présente plus de garanties suffisantes d'exactitude.

Ces apparences tiennent à ce que l'œil et les lunettes ont une limite de puissance et que, par conséquent, leur faculté de dédoublement est limitée. Les deux pendules ne sont pas encore en coïncidence exacte lorsque nous les jugeons en concordance et que nous notons l'instant initial de la coïncidence. Ils sont déjà séparés lorsque nous observons l'instant final.

Avec les appareils de Bessel ou de Kater, l'apparition ou la disparition du filet blanc, caractéristiques du commencement et de la fin de la coïncidence, sont observées, non à l'époque réelle de la superposition géométrique des images, mais d'abord au moment où ce filet cesse d'être perceptible à l'œil à cause de sa faible dimension, et, plus tard, lorsqu'il commence à être saisi par l'organe, sa largeur croissant peu à peu.

Nous devons maintenant remarquer qu'à chaque oscillation la différence des époques des passages des deux pendules par la verticale varie d'une quantité qui reste constamment la même.

Il n'en est pas de même de la distance, angulaire ou linéaire, qui les sépare. Celle-ci varie d'une quantité qui dépend, à chaque oscillation, de l'amplitude, sans cesse décroissante, du pendule d'expérience et qui, par conséquent, va, elle aussi, constamment en décroissant.

Il en résulte que, lorsque la coïncidence dure un peu longtemps,

les images se séparent plus lentement qu'elles ne s'étaient confondues, et l'instant vrai de la coïncidence se trouve plus rapproché de l'époque de l'observation initiale que de celle de l'observation finale.

C'est là une cause d'erreur dont personne ne paraît s'être préoccupé jusqu'à présent, sans doute parce que, dans les limites d'amplitude utilisées jusqu'à ce jour, elle est à peu près négligeable. Aux petites amplitudes, la coïncidence apparente se prolongeant notablement, elle peut avoir quelque influence; nous avons donc cru devoir l'analyser avec précision.

Je considérerai le phénomène tel qu'il se produit dans l'appareil de coïncidences du service géographique. La coïncidence vraie se déduit des instants de l'apparition et de la disparition de deux filets lumineux.

Soient :

α_0 l'amplitude au moment où la queue du pendule paraît tangente au bord de la fente;

α_1 l'amplitude à l'oscillation suivante, instant où l'apparition du filet lumineux est notée;

α_m l'amplitude au moment de la coïncidence supposée exacte à l'instant d'un passage par la verticale;

α_n l'amplitude au moment de la disparition du filet lumineux.

Les indices de α expriment ainsi le nombre des oscillations entières effectuées depuis la première tangence de la queue du pendule et du bord de la fente.

La vitesse angulaire du pendule, au voisinage de la verticale, est

$$\frac{d\theta}{dt} = \sqrt{\frac{g}{l}}\,\alpha,$$

en supposant les oscillations assez petites pour qu'on puisse remplacer le sinus par l'arc.

Soit δt le temps gagné ou perdu à chaque oscillation par le pendule d'expérience sur le balancier de l'horloge. On a

$$\delta t = \frac{2}{N},$$

N étant le nombre des oscillations qui séparent deux coïncidences successives (de même espèce).

Le déplacement angulaire apparent de la queue du pendule par rapport au bord fixe de la fente sera donc, pour une oscillation,

$$\frac{d\theta}{dt}\delta t = \frac{2}{N}\sqrt{\frac{g}{l}}\,\alpha.$$

La somme de ces déplacements relatifs apparents avant la coïncidence sera donc

$$\frac{2}{N}\sqrt{\frac{g}{l}}(\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_m).$$

De même, la somme des déplacements relatifs apparents de la queue du pendule après la coïncidence sera

$$\frac{2}{N}\sqrt{\frac{g}{l}}(\alpha_{m+1} + \alpha_{m+2} + \ldots + \alpha_n).$$

Ces deux sommes doivent être égales entre elles et à l'épaisseur angulaire du filet lumineux telle qu'elle a été réglée avant les observations, le pendule étant immobile.

On aura donc, pour déterminer le rapport $\frac{m}{n}$, la relation

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_m = \alpha_{m+1} + \ldots + \alpha_n.$$

Admettons que, les temps croissant en progression arithmétique, les amplitudes décroissent en progression géométrique :

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \ldots = \frac{\alpha_n}{\alpha_{n-1}} = q.$$

On doit avoir

$$\alpha_1(1 + q + q^2 + \ldots + q^{m-1}) = \alpha_n\left(1 + \frac{1}{q} + \frac{1}{q^2} + \ldots + \frac{1}{q^{n-m-1}}\right)$$

ou, en sommant les progressions,

$$\alpha_1\frac{1-q^m}{1-q} = \alpha_n\frac{\frac{1}{q^{n-m}} - 1}{\frac{1}{q} - 1} = \alpha_n\frac{1-q^{n-m}}{q^{n-m-1}(1-q)}.$$

Supprimant le dénominateur commun $(1-q)$ et observant

que

$$\alpha_n = \alpha_1 q^{n-1},$$

il vient

$$1 - q^m = q^m - q^n$$

et

$$1 - 2q^m + q^n = 0.$$

C'est la relation qui lie m et n.

On a d'ailleurs

$$q^n = \frac{\alpha_n}{\alpha_0};$$

donc

$$q^m = \frac{\alpha_0 + \alpha_n}{2\alpha_0}.$$

Prenant les logarithmes,

$$\frac{m}{n} = \frac{\log \dfrac{\alpha_0 + \alpha_n}{2\alpha_0}}{\log \dfrac{\alpha_n}{\alpha_0}}.$$

A cause de la faible durée de la coïncidence apparente (quelques minutes au plus), on peut poser

$$\alpha_n = \alpha_0 - \varepsilon,$$

ε étant très petit par rapport à α_0. Cela donne

$$\frac{m}{n} = \frac{\log\left(1 + \dfrac{\varepsilon}{2\alpha_0}\right)}{\log\left(1 + \dfrac{\varepsilon}{\alpha_0}\right)}.$$

Développant les logarithmes en série et se bornant aux deux premiers termes,

$$\frac{m}{n} = \frac{\dfrac{\varepsilon}{2\alpha_0} - \dfrac{\varepsilon^2}{4\alpha_0^2} - \ldots}{\dfrac{\varepsilon}{\alpha_0} - \dfrac{\varepsilon^2}{\alpha_0^2} - \ldots} = \frac{\dfrac{1}{2} - \dfrac{\varepsilon}{4\alpha_0} - \ldots}{1 - \dfrac{\varepsilon}{\alpha_0} - \ldots} = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon}{4\alpha_0} + \ldots.$$

Si $\dfrac{\varepsilon}{4\alpha_0}$ est négligeable, ce qui arrive dans la plupart des cas, $\dfrac{m}{n} = \dfrac{1}{2}$ et l'heure de la coïncidence est bien la moyenne des deux instants observés. $\dfrac{\varepsilon}{4\alpha_0}$ ou $\dfrac{\alpha_0 - \alpha_n}{4\alpha_0}$ dépend de la durée de la coïncidence.

Voici quelques exemples tirés de l'observation :

1° Avec le pendule de Repsold, à l'amplitude de 80′ environ, le décroissement de l'amplitude est de 1′ en deux minutes de temps et la durée de la coïncidence apparente ou l'intervalle des deux instants de l'apparition et de la disparition du filet lumineux n'atteint jamais une minute de temps,

$$\frac{m}{n} = \frac{1}{2} + \frac{80,0 - 79,5}{320} = \frac{321}{640}.$$

D'ailleurs $m + n = 60^s$ au plus. L'heure de la coïncidence vraie diffère de la moyenne des instants observés de $\frac{1}{10}$ de seconde environ. C'est entièrement négligeable vis-à-vis de l'erreur probable de l'observation, qui est d'environ une seconde de temps.

2° Avec le même instrument à l'amplitude de 4′, la durée de la coïncidence apparente est de trois minutes environ et le décroissement de l'amplitude de 1′ en trente-cinq minutes de temps. On a

$$\frac{m}{n} = \frac{1}{2} + \frac{1}{187}.$$

C'est une correction à la moyenne de 1^s environ. C'est donc le cas limite, la correction étant de l'ordre de l'erreur probable de l'observation.

Il est donc nécessaire, aux petites amplitudes, de régler le filet lumineux laissé, au repos, entre le bord de la fente et la queue du pendule, aussi mince que possible, afin de réduire le plus possible le temps de la coïncidence apparente, si l'on veut éviter d'avoir à faire une correction aux heures observées.

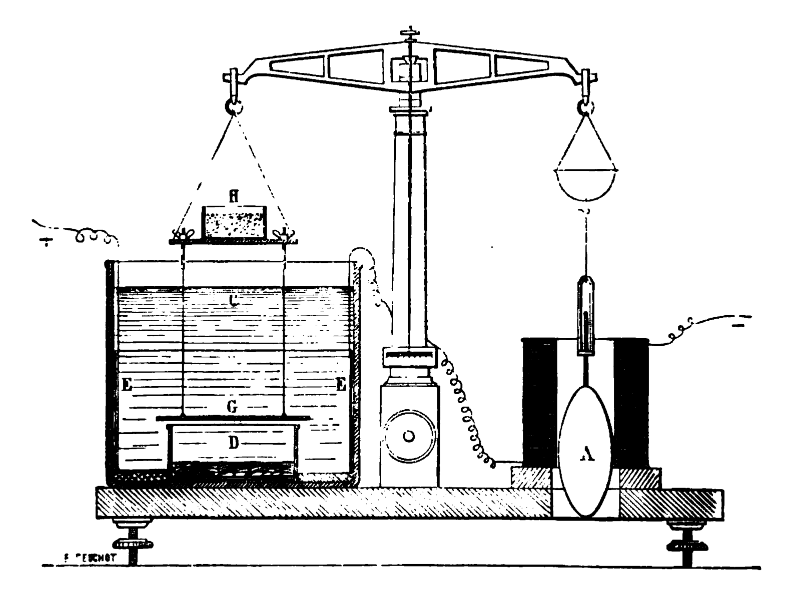
L'analyse précédente s'applique à toutes les méthodes d'observation où la coïncidence est définie par plusieurs observations distantes les unes des autres. L'épaisseur du filet lumineux est remplacée seulement par la limite du dédoublement de deux images superposées.

SUR UN RÉGULATEUR DE COURANTS ÉLECTRIQUES;

PAR M. GOUY.

1. L'appareil que je vais décrire a été construit dans le but de maintenir la constance d'un courant à un degré d'approximation suffisant pour les mesures de précision; il permet en effet de limiter les variations à quelques dix-millièmes.

Comme tous les appareils de ce genre, il est formé d'un organe *récepteur*, qui est influencé par les variations du courant, et d'un



organe *régulateur*, qui introduit dans le circuit une résistance convenable pour annuler cette variation. Le récepteur est un barreau de fer doux A, suspendu au fléau d'une balance, dans l'intérieur d'une bobine B (¹). L'organe régulateur, de disposition

(¹) Ce dispositif est celui de la balance électromagnétique de Becquerel: le principe a été appliqué, comme on sait, à un grand nombre de régulateurs de lumière électrique et de régulateurs pour les machines dynamo-électriques; M. Mascart l'a appliqué déjà à un régulateur de courants, qui diffère surtout de l'appareil actuel par l'organe régulateur (*Journal de Physique*, 1873).

nouvelle, est une sorte de soupape électrique, suspendue à l'autre bras de fléau, et telle qu'un très petit déplacement produise une grande variation de résistance.

Au fond d'un grand vase C est fixé au moyen de paraffine ou d'un mastic convenable un cristallisoir D, de 10^{cm} de diamètre, à bord épais et rodé. Une feuille de platine est placée au fond du cristallisoir, et couverte de fragments de cuivre; un fil de platine, isolé par un tube de caoutchouc, y est soudé à l'or et sort par une petite ouverture latérale. Le vase C contient une feuille de cuivre E, et le tout est rempli d'une solution de sulfate de cuivre. Cet ensemble constitue un voltamètre, dont l'électrode intérieure en D forme le pôle positif.

Au-dessus du cristallisoir est suspendu au fléau de la balance un disque horizontal G, un peu plus large, de matière isolante. Le courant passe par l'espace annulaire, de hauteur h, compris entre cette soupape et le bord plan du cristallisoir, espace dont la résistance varie rapidement avec h. Voici, par exemple, la résistance du voltamètre avec une solution à $\frac{1}{10}$:

h.	R.
mm	ohms
0,0	35,0
0,5	12,1
1,0	9,3
1,5	8,3
3,0	6,4
5,0	5,1

On voit que, h variant de $0^{mm},5$ à $1^{mm},5$, limites qui conviennent dans la pratique, R diminue de $\frac{1}{3}$ de sa valeur, ce qui est en général plus que suffisant pour compenser les variations de la pile.

Dès lors le jeu de l'appareil se comprend aisément. La balance ayant une surcharge du côté du barreau A, si l'on fait passer un courant suffisant dans la bobine et le voltamètre, le barreau est soulevé, et la soupape s'abaisse, jusqu'à ce que l'intensité du courant soit telle que l'équilibre ait lieu. Si la pile ou le circuit viennent à varier, la soupape se déplace un peu, de manière à maintenir l'intensité constante. La balance, pour une raison évidente, oscille beaucoup plus vite qu'à l'état normal, et, le mouvement

étant amorti par le liquide, les variations sont corrigées en une ou deux secondes dans les conditions ordinaires.

2. Cet appareil a été soumis à une étude détaillée, en vue d'éliminer les causes de variation. Le courant passait dans une résistance en maillechort, placée dans un bain de pétrole à température connue, aux deux extrémités de laquelle on opposait un élément étalon au bioxyde de mercure; un galvanomètre Thomson donnait directement les différences très petites entre la force électromotrice de la pile et la chute de potentiel dans la résistance, et l'on pouvait ainsi apprécier aisément une variation de $\frac{1}{20000}$.

Les variations peuvent résulter de causes diverses. La balance, de médiocre précision, était cependant sensible à 5^{mg}, et l'addition d'un pareil poids produirait une variation appréciable du courant. L'attraction exercée sur le barreau étant de 25^{gr} à 50^{gr}, et se trouvant d'ailleurs à peu près proportionnelle au carré de l'intensité, la variation résultant du défaut de sensibilité de la balance est donc inférieure à $\frac{1}{10000}$.

Les variations de densité du liquide, produites surtout par l'action calorifique du courant, agissent d'autant moins que la soupape a un moindre volume; on peut employer un disque de verre mince, ou mieux une feuille de mica soutenue par une bague de cuivre vernie. On a pu ainsi réduire le volume à 6^{cc}; dans ces conditions, une élévation de température de 10° produirait une diminution du courant d'environ $\frac{1}{5000}$.

L'électrode intérieure en D formant le pôle positif, il ne paraît pas se produire de courants liquides bien sensibles dans le voltamètre; il n'en est pas de même si l'on intervertit les pôles. Il est bon de pratiquer une petite ouverture latérale au cristallisoir D, pour faciliter la circulation du liquide et empêcher le sel de cristalliser dans l'intérieur.

3. Les variations provenant des forces électromagnétiques peuvent être dues, soit aux variations du magnétisme du fer doux, soit à son déplacement dans la bobine. Quant aux premières, elles sont très sensibles avec des barreaux longs; j'ai été conduit successivement à raccourcir beaucoup le barreau et la bobine, et à supprimer les angles et les arêtes du fer doux, où l'aimantation

est plus grande et la force démagnétisante moindre, en lui donnant la forme d'un ellipsoïde; ce moyen s'est montré particulièrement efficace. L'appareil est donc muni d'un ellipsoïde de fer de Suède, de 10^{cm} de longueur sur 4^{cm} de diamètre maximum, pesant environ 700^{gr}; la bobine a même longueur, un diamètre intérieur de $4^{cm},5$ et un diamètre de $9^{cm},5$.

Dans ces conditions, il ne paraît pas se produire de variations dues à cette cause, tant que le courant n'est pas interrompu, ce qui est le cas ordinaire. Si le courant est interrompu et rétabli brusquement, il se produit de ce chef des variations sensibles, qui peuvent atteindre $\frac{1}{500}$ de l'intensité; elles sont beaucoup moindres si le circuit est ouvert et fermé d'une manière graduelle, au moyen d'un rhéostat convenable. On peut donc régler à l'avance, à très peu près, l'intensité du courant que l'on veut obtenir, intensité qui reste ensuite constante ([1]).

L'échauffement du fer doux produit une petite diminution du courant, c'est-à-dire un accroissement des forces électromagnétiques, ce qui est d'accord avec les faits connus. Une élévation de température d'environ 100° diminue le courant de $\frac{1}{500}$, ce qui peut être dû en partie aux courants d'air chaud. L'échauffement produit par le courant ne dépassant pas 10°, la variation de ce chef atteint à peine $\frac{1}{5000}$.

L'attraction est maximum pour un certain enfoncement du fer doux dans la bobine; si l'on s'écarte de cette position de a^{mm}, l'intensité du courant augmente de $0,00034\, a^{mm}$, avec les dimensions adoptées. Si donc l'appareil est réglé de telle sorte que le maximum d'attraction corresponde à la position moyenne de la soupape, l'écart de $0^{mm},5$ adopté comme limite de sa course correspond à une variation d'intensité de moins de $\frac{1}{10000}$.

4. Je donnerai, à titre d'exemple, la série de mesures suivante, faite avec une pile au bichromate, un courant de $1^{a},388$ et une surcharge d'environ 38^{gr}, l'appareil et la pile étant abandonnés à eux-mêmes. L'intensité I est calculée en tenant compte de la température θ de la résistance, et de l'excès Δ de la force électromo-

([1]) L'intensité change notablement avec le sens du courant, à cause de l'aimantation produite par la composante verticale du magnétisme terrestre.

trice de la pile sur la chute de potentiel, mesuré en fraction de la force électromotrice :

Temps.	θ.	Δ.	I.
m	o		
0	21,5	0,0008	1,00000
5	21,5	0,00075	1,00005
10	21,6	0,0007	1,00005
15	21,6	0,0007	1,00005
20	21,7	0,00075	0,99996
25	21,7	0,00075	0,99996
30	21,7	0,0008	0,99991
35	21,8	0,0008	0,99986
40	21,8	0,0008	0,99986
45	21,8	0,00085	0,99981
50	21,9	0,00085	0,99977
55	21,9	0,00085	0,99977
60	22,0	0,0009	0,99967

Ces nombres donnent une idée exacte de la marche ordinaire des expériences; les variations sont parfaitement continues et d'ailleurs très petites, en sorte que quelques mesures suffisent pour avoir la moyenne exacte à $\frac{1}{10000}$ près. Le courant a une tendance à diminuer, due à l'échauffement de l'appareil, qu'on pourrait sans doute corriger en grande partie en refroidissant par un courant d'eau le voltamètre et la bobine.

5. Le régulateur est protégé par une cage et repose, par des disques de caoutchouc, sur une console fixée à un mur; il est ainsi insensible aux trépidations. Pour le régler, on établit d'abord l'équilibre au moyen de grenaille de plomb, placée dans un vase fixé sur le plateau H; puis on rend la balance *indifférente* au moyen de l'écrou de réglage. Le bord rodé du cristallisoir D a été placé horizontalement, et la soupape doit elle-même être rendue horizontale. Pour cela, elle est suspendue au plateau H par trois fils souples paraffinés, fixés à des écrous à oreilles. On place une surcharge de $0^{gr},1$ sur le plateau H, et l'on modifie le réglage des fils jusqu'à ce que cette surcharge suffise à fermer complètement la soupape, ce qu'on reconnaît au moyen d'un galvanomètre, en faisant passer le courant dans le voltamètre et non dans la bobine. On note aussi la position de l'aiguille de la balance qui correspond à la fermeture complète; l'aiguille indiquera dès lors la hauteur de

la soupape au-dessus de son siège. Cette hauteur, comme nous l'avons vu, doit être comprise entre $0^{mm},5$ et $1^{mm},5$; il est commode pour cela, en cours d'expérience, de faire usage d'un rhéostat.

L'enfoncement du fer doux dans la bobine doit être réglé à $0^{mm},5$ près; le maximum d'attraction doit correspondre à la position moyenne de la soupape. Le fer doux est porté par une tige filetée et un écrou, qui permettent ce réglage; on fait des mesures d'intensité, par la méthode indiquée plus haut, et l'on trouve aisément le maximum par une construction graphique. Un repère sur la bobine et une petite échelle fixée au fer doux permettent de retrouver le point exact sans nouvelles mesures.

Si l'on opère avec des courants d'intensités fort différentes, il convient d'employer des solutions plus ou moins concentrées ou, plus simplement, de shunter le voltamètre. Il faut aussi, dans ce cas, changer la bobine. J'ai employé jusqu'ici trois bobines des dimensions données plus haut, dont voici les constantes :

Diamètre du fil.	Résistance.	Intensité pour une attraction de 50^{gr}.
mm	oh	a
1,5	1,5	1,58
1,0	6,4	0,91
0,7	20,0	0,60

Ces trois bobines conviennent pour des courants de $0^{a},4$ à $1^{a},6$; on pourrait les remplacer par une seule bobine à enroulement multiple.

Ce régulateur a déjà servi à diverses expériences, et notamment à des mesures absolues de forces électromotrices par l'électrolyse; il a paru d'un usage commode et peu susceptible de dérangement.

TENSION SUPERFICIELLE;

PAR M. A. CHERVET.

I. Pour expliquer les phénomènes capillaires, on admet que chaque molécule est attirée par toute molécule située à une distance plus petite que le rayon d'activité moléculaire : on démontre alors que la surface libre supporte en chaque point une pression normale, dont la valeur est donnée par la formule de Laplace

$$p = K + H\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right),$$

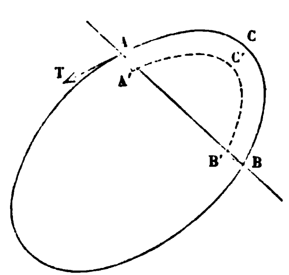
dans laquelle R et R′ désignent les rayons de courbure principaux au point considéré; ces rayons sont comptés positivement quand la surface est convexe. Le terme K a pour effet d'augmenter la pression hydrostatique exercée par le milieu ambiant en chaque point de la surface du liquide : on peut donc raisonner comme si la pression moléculaire ne comportait qu'un seul terme

$$H\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right).$$

H est la constante capillaire du liquide.

Soit une masse liquide en équilibre (*fig.* 1); un plan quelconque

Fig. 1.



AB, qui rencontre la masse, détermine sur la surface un contour fermé AB. Supposons solidifiée la couche superficielle ACB, sur une épaisseur $AA' = BB' = \delta$ qui soit égale au rayon d'activité moléculaire. Des considérations géométriques très simples et les principes de l'équilibre des forces permettent de démontrer que le

système des pressions moléculaires qui s'exercent aux différents points de la surface ACB est équivalent à un système de forces H dx, appliquées à chacun des éléments dx du contour fermé AB, normales à ces éléments, situées dans le plan tangent à la surface, et dans une direction telle que AT. En d'autres termes, on peut démontrer simplement qu'*il existe une tension superficielle* H, *mesurée par le même nombre que la constante capillaire.*

Traçons sur la surface ACB les deux séries de lignes de courbure, en les rapprochant suffisamment pour partager cette surface en éléments rectangulaires, tels que $\omega =$ DEFG.

Soient

DO $=$ R et DO' $=$ R' les deux rayons de courbure principaux;
α l'angle DOE;
α' l'angle DO'G.

On a

$$DE = R\alpha, \qquad DG = R'\alpha' \qquad \text{et} \qquad \omega = RR'\alpha\alpha'.$$

A l'élément de surface ω correspond, sur la surface A'C'B', un élément D'E'F'G' (*fig.* 2), dont l'aire est

$$\omega' = (R - \delta)(R' - \delta)\alpha\alpha' = \omega - (R + R')\delta\alpha\alpha',$$

en négligeant le terme en δ^2. On tire de ces égalités

$$(1) \qquad \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = \frac{\omega - \omega'}{\omega\delta},$$

relation qui a été donnée par M. Bertrand dans son Mémoire sur les surfaces isothermes orthogonales.

En tenant compte de cette relation (1), la pression capillaire en un point de la surface ACB est exprimée par la formule

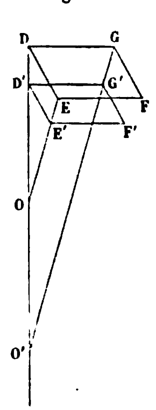
$$p = \frac{H}{\delta}\frac{\omega - \omega'}{\omega};$$

elle est positive et dirigée à l'intérieur du liquide quand ω' est plus petit que ω, c'est-à-dire quand la surface est convexe. Sur l'élément ω, la pression est donc

$$p\omega = \frac{H}{\delta}(\omega - \omega');$$

elle est équivalente à deux pressions élémentaires $\frac{H}{\delta}\omega$ et $\frac{H}{\delta}\omega'$, appliquées normalement aux éléments correspondants ω et ω', et dirigées, l'une et l'autre, de dehors en dedans par rapport à la couche superficielle solidifiée. Si nous considérons les deux surfaces externe et interne de la couche superficielle comme supportant en chaque point une pression normale constante $\frac{H}{\delta}$, dirigée vers l'intérieur de la couche, ce système de pressions constantes

Fig. 2.



est équivalent au système des pressions moléculaires variables d'un point à l'autre de la surface ACB. Mais, si cette pression normale $\frac{H}{\delta}$ était appliquée sur la *totalité* de la surface de la masse solidifiée, la résultante de toutes les pressions élémentaires serait nulle; c'est-à-dire que les pressions normales $\frac{H}{\delta}$, aux différents points de ACB et de A'C'B', seraient équilibrées par des pressions normales égales, s'exerçant aux différents points de la surface latérale AA'BB', de dehors en dedans. Donc, inversement, le système de ces pressions normales $\frac{H}{\delta}$, s'exerçant aux différents points de la surface latérale, *de dedans en dehors*, est équivalent au système des pressions moléculaires. En particulier, si nous considérons un élément rectangulaire, dont la hauteur est $\delta = AA'$ et dont la base est un élément dx du contour fermé AB, la grandeur de

la force appliquée à cet élément suivant AT est

$$\frac{H}{\delta} \times \delta \times dx = H\,dx:$$

la tension superficielle est donc bien égale à la constante capillaire.

II. Quoiqu'il convienne plutôt de présenter la tension superficielle comme une conséquence de la pression moléculaire, on considère quelquefois la tension superficielle H comme une donnée expérimentale; alors, en faisant, dans un ordre inverse, la même série de raisonnements, on démontrerait qu'en un point de la surface la pression moléculaire est

$$H\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right),$$

mais on ne retrouve pas le terme constant K.

III. Lorsque deux liquides, non miscibles, sont en contact, la tension superficielle dépend de la nature des deux liquides et de la différence de potentiels qu'ils présentent : elle passe par une valeur maximum H, quand la différence de potentiels est nulle, et décroît quand on fait varier cette différence. Les forces électriques produisent donc en chaque point de la surface de séparation une force normale dirigée en sens inverse de la pression moléculaire, et qui, comme celle-ci, dépend de la courbure au point considéré. On peut facilement s'en rendre compte.

Supposons que, dans la figure, δ soit l'épaisseur de la couche double; soient μ et μ_1 les densités sur les éléments correspondants ω' et ω : ceux-ci contiennent des quantités d'électricité égales et contraires; on a donc

$$\mu\omega' + \mu_1\omega = 0.$$

La charge de l'élément ω' est sollicitée à se mouvoir par une force normale, dirigée suivant D'D, et égale à $2\pi\mu^2\omega'$; celle de l'élément ω est sollicitée en sens inverse par une force $2\pi\mu_1^2\omega$; la résultante dirigée en sens inverse de la pression moléculaire est

donc

$$2\pi(\mu^2\omega' - \mu_1^2\omega) = 2\pi\mu^2\frac{\omega - \omega'}{\omega}\omega' = 2\pi\mu^2\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)\delta\omega'.$$

Si nous supposons cette résultante appliquée à l'élément ω', lié solidement à l'élément ω, la pression électrique en un point de la couche superficielle est

$$2\pi\mu^2\delta\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right),$$

en sens inverse de la pression moléculaire au même point

$$H\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right).$$

La valeur de la tension superficielle résultante est donc

$$H - 2\pi\mu^2\delta.$$

SUR LA DÉTERMINATION DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE D'UN CORPS PAR LA MÉTHODE DES MÉLANGES A TEMPÉRATURE CONSTANTE;

PAR M. N. HESEHUS (1).

Si l'on veut déterminer exactement la chaleur spécifique d'un corps par la méthode des mélanges, on est obligé de tenir compte de la perte de la chaleur du calorimètre par le rayonnement dans l'air environnant.

Ces corrections disparaîtraient d'elles-mêmes s'il était possible de faire l'expérience par la méthode des mélanges à température constante, égale à la température de l'air ambiant.

Si, par exemple, après avoir introduit le corps chauffé dont on veut déterminer la chaleur spécifique dans le calorimètre, on y versait peu à peu de l'eau froide, de manière que la température du calorimètre restât constante pendant toute l'expérience, non seulement on éviterait la nécessité de faire la correction pour le rayonnement, mais on n'aurait pas même besoin de tenir compte

---

(1) *Journal de la Société physico-chimique russe*, novembre 1887.

de la chaleur spécifique du calorimètre. Ainsi, au lieu de la formule compliquée employée ordinairement, on a la formule très simple

$$mc(T - t) = n(t - t_0),$$

où n désigne la masse de l'eau froide ajoutée prise à la température t_0, t la température constante du calorimètre, T la température du corps, m et c la masse et la chaleur spécifique cherchée du corps. Dans cette expérience, toute la chaleur abandonnée par le corps est employée pour l'échauffement de l'eau froide ajoutée, car la température du calorimètre reste constante; donc on n'a besoin de savoir ni la chaleur spécifique, ni le poids du calorimètre, ni celui de l'eau qui a été préalablement versée. Il est évident qu'on pourrait aussi faire l'expérience en plongeant dans le calorimètre un corps refroidi et en y versant de l'eau chaude.

Il reste à constater qu'il est possible d'appliquer cette méthode à la pratique, et notamment qu'il est possible de régler le flux de l'eau, de manière à rendre la température du calorimètre constante.

Les expériences préliminaires, faites à ma demande par M[lle] Serdobinsky à l'aide d'un calorimètre à air (1), ont directement démontré qu'il est possible d'atteindre le résultat désiré.

Ensuite, une expérience a été faite à l'aide d'un calorimètre ordinaire muni d'un thermoscope à air très sensible à manomètre rempli de naphte, au lieu d'un thermomètre à mercure.

Enfin, une série d'expériences par cette méthode a été faite par des étudiants de l'Université de Saint-Pétersbourg, MM. Kolomiitzeff et Harder, à l'aide d'un calorimètre à air spécial qu'ils ont construit d'après mes conseils. Ce nouvel appareil ne se distingue du précédent qu'en ce que dans celui-là le vase calorimétrique entoure le réservoir du thermoscope à air, tandis que dans celui-ci au contraire le réservoir du thermoscope entoure le vase calorimétrique. Le nouvel appareil permet d'atteindre des résultats plus exacts et, selon mon opinion, il correspond complètement à son but.

---

(1) *Journal de la Société physico-chimique russe*, 1883.

Dans ce calorimètre à air le vase où l'on place le corps chauffé et où l'on verse peu à peu l'eau froide est formé d'un large tube en laiton muni d'un fond soudé. Ce tube est fixé à l'aide d'un grand bouchon dans un verre à parois très minces, servant de réservoir au thermoscope à air. Le bouchon, bien recouvert d'un mastic, bouche hermétiquement le bocal, en laissant passer seulement le tube latéral du manomètre qui est formé d'un autre tube en verre, en forme de V, ouvert à ses deux extrémités et soudé latéralement au tube porté par le bouchon. Une huile de naphte



quelconque, par exemple le pétrole ordinaire, est employée comme liquide manométrique. Un bout de tube en caoutchouc et une pince à vis ou à ressort servent à fermer l'extrémité ouverte du tube du manomètre qui se trouve le plus près du réservoir. Quand ce tube est ouvert, le réservoir du thermoscope communique avec l'air de la chambre et le manomètre ne fonctionne pas; mais, le tube en caoutchouc étant fermé, le liquide se déplace dans le manomètre à la moindre variation de la température de l'appareil et le déplacement des niveaux du liquide de 1^{mm} correspond à la variation de la température de $0^{\circ},02$.

Pour éviter l'influence de la variation de la température de l'air environnant, il faut placer le calorimètre pendant l'expérience

dans un grand vase rempli d'eau à la température de la chambre.

Il est évident que notre calorimètre n'exige pas un appareil particulier pour échauffer le corps; ici, on l'échauffait tout simplement dans de l'eau bouillante et on le transportait dans le calorimètre à l'aide d'un fil de métal peu épais courbé à l'une des extrémités en forme de crochet.

Un vase rempli d'eau froide est une des parties essentielles de notre appareil. On versait de l'eau mêlée avec de la neige pure ou avec de la glace concassée en petits fragments dans un flacon à deux tubulures, dont l'une se trouvait près du fond. Les deux tubulures étaient fermées avec des bouchons. Un thermomètre était introduit dans la tubulure supérieure et le bouchon inférieur retenait en place un tube de verre réuni à un autre tube pareil à l'aide d'un court tube en caoutchouc muni d'une pince à ressort; le dernier tube en verre portait un bouchon en liège. Le flacon était placé sur une petite table mobile. Quand il fallait verser de l'eau dans le calorimètre, on y plongeait le tube de manière que son bouchon fermât l'ouverture et l'on pressait le ressort de la pince avec les doigts. En réglant la pression, on pouvait faire couler l'eau assez vite ou la faire tomber par gouttes. Avec quelque habitude, on parvient à régler l'écoulement de l'eau, de sorte que le manomètre n'indique que des variations insignifiantes, ne dépassant pas 2^{mm} même au début de l'expérience.

Pour faire l'expérience, on procédait dans l'ordre suivant :

1° On versait dans le calorimètre une petite quantité d'eau prise dans le vase entourant le calorimètre.

2° On déterminait le poids du calorimètre. Pour cela, on le retirait de l'eau et on l'essuyait à sec; après le pesage, on le remettait dans son vase avec de l'eau.

3° On pesait le corps dont on voulait déterminer la chaleur spécifique (m) et on le plongeait au moins pour un quart d'heure dans de l'eau bouillante (T^{o}).

4° On déterminait la température (t) de l'eau dans le calorimètre et celle de l'eau dans le flacon (t_0); en même temps, on remuait à plusieurs reprises l'eau froide mêlée avec de la neige et l'on en faisait écouler une partie pour refroidir les tubes.

5° Enfin, on transportait bien vite le corps chauffé dans le

calorimètre où l'on versait en même temps de l'eau froide de manière que les déplacements du liquide dans le manomètre fussent aussi insignifiants que possible.

6° Quand la température atteignait l'équilibre et que la différence des niveaux du liquide du manomètre restait pendant quelques minutes égale à zéro, on retirait le calorimètre de l'eau, on l'essuyait à sec et on le pesait de nouveau. L'augmentation de son poids donnait la quantité (n) d'eau froide ajoutée.

Ainsi, on obtenait assez vite toutes les données nécessaires pour calculer la chaleur spécifique d'un corps.

Je citerai, par exemple, quelques résultats des expériences faites par MM. Kolomiitzeff et Harder avec une pièce de laiton pesant $27^{gr},874$. On supposait que la température (T) de l'eau bouillante était 100° et que la température (t_0) de l'eau froide était 0°,5. La température (t) de l'eau du calorimètre, la quantité (n) d'eau froide que l'on y ajoutait et la valeur de la chaleur spécifique du laiton (c) donnée par l'expérience ont été dans différents cas :

Numéros.	t.	n.	c.
1	18°,0	16,691	0,0921
2	17,0	12,846	0,0943
3	17,0	13,200	0,0969
4	18,0	11,54	0,0908
5	20,0	9,16	0,0821
6	19,0	10,96	0,0922
7	18,0	11,58	0,0911
8	21,0	9,93	0,0946
9	19,5	10,6	0,0920
10	18,5	11,55	0,0940

La valeur moyenne de c tirée de ces dix résultats est égale à 0,092, et, en excluant le résultat évidemment erroné du n° 5, on aura

$$c = 0,093$$

(au lieu de 0,094).

Il était intéressant de comparer ces résultats avec les résultats obtenus par les étudiants pendant les travaux pratiques dans le cabinet physique de l'Université. Pendant les deux semestres de l'année 1883-1884, la moyenne de quinze mesures acceptables

donne pour la valeur moyenne $c = 0,089$, et la valeur moyenne des dix meilleurs résultats est $c = 0,091$. En même temps, les différences entre les résultats particuliers dans ce cas sont beaucoup plus grandes que dans les expériences de MM. Kolomiitzeff et Harder.

A. EFIMOFF. — **Contributions à nos connaissances sur le magnétisme des gaz**; *Journal de la Société physico-chimique russe*, t. XX; 1888. (Thèse de doctorat).

L'auteur a entrepris en 1886 et terminé vers la fin de 1887 une nouvelle série de déterminations des constantes magnétiques de divers gaz avec plus de précision et dans des limites de pression et de champ magnétique plus étendues. Sa méthode ne diffère pas en principe de celle de M. Becquerel. Un magnétomètre en bronze, capable de supporter une pression intérieure de 18^{atm}, était placé entre les pôles d'un grand électro-aimant, système Plucker. Un tube de verre de 25^{cm} de long et de $0^{cm},7$ de diamètre, fermé après avoir été vidé d'air et muni d'un petit miroir, était suspendu dans ce magnétomètre à l'aide d'un fil à la wollaston, en platine iridié à 5 pour 100, long de 25^{cm}. Une vis sans fin permettait de faire tourner le point de suspension du système pour pouvoir le ramener à sa position initiale. La pression était mesurée par un manomètre métallique préalablement vérifié; trois à cinq accumulateurs, système Tweretinoff, ont fourni le courant constant que l'on ajustait pendant les expériences à l'aide d'un rhéostat et d'un ampèremètre Carpentier, préalablement vérifié. Une lunette avec échelle millimétrique, placée à $2^{m},9$ de distance du miroir, servait à déterminer ses déflexions. Le champ magnétique, dont l'intensité allait jusqu'à 1600 unités C.G.S., n'étant point uniforme, les angles de déflexion observés étaient toujours moindres que les angles de torsion nécessaires pour ramener le tube dans sa position initiale. Plusieurs séries d'observations ont fourni à l'auteur les corrections qu'il fallait ajouter aux déflexions pour avoir les torsions correspondantes. D'ailleurs, la valeur de ces corrections était insignifiante pour les déflexions moindres que 50 divisions de l'échelle et ne dépassait pas quelques unités pour les déflexions les plus grandes.

Malgré toutes les précautions, il fut impossible d'opérer sur des gaz parfaitement purs, un défaut de construction de la pompe de compression, qui laissait s'infiltrer plus ou moins d'air, en était la cause principale. Par conséquent, l'auteur faisait après chaque expérience une analyse chimique du gaz employé, et calculait le coefficient du gaz pur en le considérant comme proportionnel à la tension partielle de ce gaz dans le mélange, loi qu'il a d'ailleurs vérifiée par quelques séries d'expériences *ad hoc*.

Le Tableau suivant contient les constantes relatives à l'air, trouvées par l'auteur, ainsi que celles obtenues par Faraday, Becquerel et Plücker pour terme de comparaison.

	Éfimoff.	Faraday.	Becquerel.	Plücker.	Moyenne des trois derniers.
Oxygène (O)	+4,83	+5,15	+4,76 / +4,96	+4,31	+4,78
Oxyde d'azote (NO)	+1,60	»	+1,30	+1,96	+1,63
Air	+1,00	+1,00	+1,00	+1,00	»
Éthylène (C^2H^4)	−0,068	+0,18	−0,22	»	»
Méthane (CH^4)	−0,063	»	»	»	»
Acide carbonique (CO^2)	−0,033	0,00	−0,14	0,00	»
Protoxyde d'azote (N^2O)	−0,018	»	−0,05	0,00	»
Azote (N)	−0,015	+0,09	0,00	0,00	»
Oxyde de carbone (CO)	−0,009	»	»	0,00	»
Hydrogène (H)	−0,002 (?)	−0,03	0,00	−0,002 (?)	»

Pour les gaz et les mélanges des gaz les plus magnétiques, l'auteur a constaté que le rapport de la constante observée au carré de l'intensité du champ magnétique diminuait notablement quand cette dernière quantité augmentait. Pour les grandes pressions, le rapport de la constante observée à la pression diminuait aussi, mais d'une quantité à peine appréciable.

En observant la déflexion d'un même cylindre en verre massif dans l'air à $17^{atm},5$ de pression, dans l'eau et dans une solution de perchlorure de fer de densité 1,487, dont la constante magnétique a été déterminée en mesure absolue par M. Borgmann et trouvée égale à 0,00256, l'auteur a calculé le nombre $0,125.10^{-6}$ pour la constante magnétique de l'oxygène en valeur absolue. Par une méthode dynamique, en observant les oscillations d'un même système dans le vide et dans l'oxygène comprimé, l'auteur a ob-

tenu pour la même constante le nombre 0,267.10^{-6}. L'impossibilité de déterminer exactement la forme géométrique du système oscillant, son moment d'inertie ainsi que la distribution de l'intensité dans divers points du champ magnétique, rend ce dernier moins précis que le premier. W. LERMANTOFF.

F. SCHUMANN. — Electromagnetische Rotationserscheinungen flüssiger Leiter (Rotation électromagnétique des liquides); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 141; 1887.

L'auteur s'est proposé de vérifier les indications de la théorie, particulièrement en ce qui concerne la vitesse angulaire des différents points d'une masse liquide renfermée dans un vase annulaire et mise en rotation électromagnétique. Les expériences ont été faites avec des dissolutions de sulfate de zinc ou de sulfate de cuivre tenant en suspension de petits fragments de gomme laque. La vitesse angulaire d'une de ces particules dépend de sa position dans le vase, des dimensions de l'appareil, de la grandeur du champ magnétique, de l'intensité du courant et enfin du coefficient de frottement du liquide; or on peut déterminer toutes ces quantités, sauf la dernière, et calculer celle-ci à l'aide de formules qu'on trouvera développées dans le Mémoire original. Les nombres ainsi obtenus pour le coefficient de frottement sont à peu près les mêmes pour tous les points du liquide, bien que les vitesses angulaires y varient dans le rapport de 1 à 8; les différences qu'on remarque semblent mettre en évidence une action particulière du courant sur la viscosité du liquide, mais n'ont pas assez d'importance pour mettre en défaut la théorie générale.

CH. RIVIÈRE.

W. VON BEZOLD. — Ueber eine neue Methode zur Zerlegung des weissen Lichtes in Complementärfarben (Nouvelle méthode pour la décomposition de la lumière blanche en couleurs complémentaires); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 165; 1887.

L'auteur remplace le petit prisme de l'appareil Duboscq par un écran divisé en deux parties dont l'une intercepte une bande

étroite dans le spectre et l'autre laisse passer le reste des radiations.

CH. RIVIÈRE.

E. KOCK. — Zur Kentniss der Beziehungen zwischen optischen Eigenschaften und Constitution der Verbindungen (Relations entre les propriétés optiques et la constitution des combinaisons); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 167; 1887.

M. Kock a étudié le spectre d'absorption des dérivés azotés des amines des phénols; mais aucune conclusion nette ne ressort de ses chiffres, bien qu'ils lui semblent confirmer cette loi de Krüss, que la substitution d'un radical hydrogéné à l'hydrogène déplace le spectre d'absorption vers le rouge.

CH. RIVIÈRE.

W. VON BEZOLD. — Experimentaluntersuchungen über rotirenden Flüssigkeiten (Recherches expérimentales sur les liquides tournants); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 171; 1887.

Description des mouvements qui prennent naissance au sein d'une masse liquide renfermée dans un vase cylindrique quand on fait tourner celui-ci autour de son axe, puis qu'on l'arrête au bout d'un certain temps. Analogie entre les apparences observées et certaines circonstances qui accompagnent la formation des cyclones.

CH. RIVIÈRE.

L. PFAUNDLER. — Ueber die Bezeichnung der Maasssysteme (Sur la dénomination des systèmes de mesures); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 188; 1887.

M. Pfaundler défend la dénomination de *système terrestre* qu'il a attribuée au système d'unités dans lequel l'unité de force est le kilogramme.

CH. RIVIÈRE.

F. FRIEDRICHS. — Ueber eine galvanische Batterie (Sur une pile électrique); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 191; 1887.

Les éléments de cette pile sont renfermés dans des vases qui communiquent par leur partie inférieure avec une bouteille contenant le liquide excitateur; on met la pile en activité ou on l'arrête en élevant ou abaissant cette bouteille. Ch. Rivière.

W. KOENIG. — Ueber die Bestimmung von Reibungscoefficienten tropfbarer Flüssigkeiten mittelst drehender Schwingungen (Mesure des coefficients de frottement des liquides au moyen de vibrations tournantes); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 193; 1887.

Le coefficient de frottement des liquides a été déduit tantôt de la vitesse d'écoulement dans les tubes capillaires, tantôt de l'amortissement d'oscillations tournantes; mais, jusqu'à présent, la seconde méthode a toujours conduit à des nombres plus forts que la première, ce qui semble provenir de ce qu'elle présente des difficultés expérimentales et surtout des difficultés de calcul toutes particulières.

L'auteur reprend l'étude de cette méthode en l'appliquant à des boules de quartz ou de verre qu'il fait osciller dans l'eau à l'extrémité d'une suspension bifilaire; il en calcule les résultats à l'aide d'une formule indiquée par M. Boltzmann, constate l'accord de cette formule avec l'observation et en déduit comme coefficient de frottement de l'eau à 17° le nombre

$$0,01112;$$

or la méthode de l'écoulement dans les tubes a donné à divers observateurs les résultats suivants :

Poiseuille	0,01089
Grotrian	0,01106
König	0,01105

Il y a donc maintenant un accord très satisfaisant entre les deux méthodes.

On retrouve la même concordance en remplaçant les sphères

par des disques, à la condition de perfectionner les formules jusqu'alors employées pour le calcul de ces expériences : c'est ainsi que les nombres suivants, déduits des vitesses d'écoulement, représentent également bien les résultats des observations sur les disques :

Éther	0,00256
Sulfure de carbone	0,00388
Benzine	0,00523 à 0,00688
Essence de térébenthine	0,01865

Ch. Rivière.

W. KONIG. — Nachtrag zu den magnetischen Untersuchungen in Krystallen (Addition aux recherches magnétiques sur les cristaux); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 222; 1887.

L'appareil installé pour la détermination du coefficient de frottement des liquides a permis d'étudier dans de meilleures conditions l'influence d'un champ magnétique sur les oscillations d'une boule de spath : la durée de l'oscillation diminue toujours à mesure que l'intensité du champ augmente, mais les différences logarithmiques des oscillations ne mettent en évidence aucun amortissement magnétique proprement dit de grandeur notable.

Ch. Rivière.

H.-F. WEBER. — Die Entwickelung der Lichtemission glühender fester Körper (Développement de l'émission lumineuse des corps solides incandescents); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 256; 1887.

F. STENGER. — Zur Lichtemission glühender fester Körper (Sur l'émission lumineuse des corps solides incandescents); *ibid.*, p. 271.

Depuis le travail classique de Draper, on admet généralement que tous les corps solides commencent à émettre, à la température de 525° environ, de la lumière rouge, puis que les rayons de réfrangibilité plus grande apparaissent successivement à mesure que la température s'élève. Ces assertions doivent être légèrement modifiées : en observant, au travers d'un prisme, le fil de charbon d'une lampe à incandescence, on voit la lumière apparaître d'abord

dans l'espace compris entre les raies D et E, puis s'étendre à la fois des deux côtés du spectre en produisant successivement, à l'œil nu, les impressions de

Lueur vague,
Gris cendré,
Gris jaunâtre,
Gris rougeâtre,
Rouge, etc.

Des lames minces de platine, d'or, de fer, de cuivre, chauffées au-dessus d'un brûleur Bunsen, donnent exactement les mêmes résultats, et M. Stenger les retrouve avec un fil de platine rendu incandescent par un courant électrique; mais, comme le fait remarquer ce dernier observateur, il ne s'ensuit pas que les rayons jaunes ou verts renferment, à une température déterminée, plus d'énergie que les rouges, car l'impression produite sur l'œil ne dépend pas seulement de cette énergie.

M. Weber, à l'aide de couples thermo-électriques, trouve, pour l'apparition de la première trace de lumière dans l'émission du platine, la température remarquablement basse de 393°; enfin, les premières expériences comparatives faites avec d'autres substances semblent indiquer que cette température dépend de la nature du corps : elle serait de 417° pour l'or et de 378° seulement pour l'oxyde de fer. CH. RIVIÈRE.

E. MACH et P. SALCHER. — Photographische Fixirung der durch Projectile in der Luft eingeleiteten Vorgänge (Fixation, par la Photographie, des phénomènes produits dans l'air par le passage des projectiles); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 277; 1887.

Pour photographier une balle de fusil, on lui fait briser un tube de verre dont la résistance s'opposait à la décharge d'une bouteille de Leyde; l'étincelle éclate à l'endroit où passe la balle et en même temps en un autre point du circuit placé en arrière et où se trouvait une seconde interruption; un appareil photographique, mis au point sur le tube de verre, fournit l'image de la balle sur un fond éclairé.

Quand la vitesse dépasse 340^m, cette image met en évidence un

double sillage produit dans l'air par la partie antérieure et par la partie postérieure du projectile, et, de plus, une sorte de remous formé à l'arrière de la balle. Le sillage antérieur est l'enveloppe des ondes condensées qui se produisent en avant du projectile, le sillage postérieur l'enveloppe des ondes dilatées qui naissent en arrière, et l'ensemble du phénomène s'explique aussi aisément que la trace laissée par un navire à la surface d'une eau tranquille ou par une pile de pont sur une eau courante. CH. RIVIÈRE.

W. PEUKERT. — Ueber die Erklärung des Waltenhofen'schen Phänomens der anomalen Magnetisirung (Sur l'explication du phénomène de l'aimantation anormale observé par M. von Waltenhofen); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 291; 1887.

L'aimantation résiduelle d'un barreau de fer doux est, dans certains cas, dirigée en sens inverse de l'aimantation temporaire : ceci n'a lieu d'ailleurs qu'à la condition que le courant d'aimantation soit très brusquement interrompu. M. von Waltenhofen explique ce phénomène par une analogie avec les déformations élastiques. G. Wiedemann y voit, au contraire, un effet secondaire des courants d'induction alternatifs qui se produisent au moment de la rupture du circuit.

M. Peukert, en employant une disposition qui supprime ces courants, et qui consiste à fermer sur elle-même la bobine d'aimantation avant d'interrompre le courant principal, retrouve ces mêmes phénomènes d'aimantation anormale et conclut, par conséquent, en faveur de la théorie de M. von Waltenhofen.

CH. RIVIÈRE.

E. HOPPE. — Zur magnetelectrischen induction (Sur l'induction magnéto-électrique); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 297; 1887.

Suite d'une discussion sur l'induction unipolaire, entre MM. Edlund et Hoppe, le premier admettant qu'un aimant cylindrique tournant autour de son axe peut développer des phénomènes d'induction dans un conducteur métallique entraîné avec lui dans son mouvement de rotation, le second soutenant que ces phénomènes

ne se produisent que dans la partie fixe du circuit. Deux conducteurs métalliques, placés respectivement vis-à-vis du milieu et de l'un des pôles de l'aimant, sont reliés à un électromètre extrêmement sensible (280 divisions pour $\frac{1}{20}$ de volt); la déviation observée pendant la rotation se montre indépendante de la présence de conducteurs métalliques placés suivant l'axe de l'aimant ou reliés à cet axe et tournant avec lui, ce qui semble en contradiction avec la théorie d'Edlund. CH. RIVIÈRE.

W. MULLER-ERZBACH. — Die Dissociation der Kupfervitriol in höherer Temperatur (Dissociation du sulfate de cuivre aux températures élevées); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 313; 1887.

R. SCHULZE. — Bemerkungen zu der Abhandlung, etc. (Remarques sur le Mémoire de M. Müller-Erzbach : *La vitesse d'évaporation considérée comme une mesure de la pression de la vapeur*); *ibid.*, p. 329.

M. Muller-Erzbach a poursuivi l'étude de la déshydratation du sulfate de cuivre : indépendamment des hydrates à $1^{\text{éq}}$, 3 et $5^{\text{éq}}$ d'eau, il admet encore, du moins au-dessous de 50°, un hydrate à $2^{\text{éq}}$. Il convient de rapprocher les résultats qu'il a obtenus de ceux qui ont été trouvés par M. Lescœur (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1466) et qui n'indiquent que l'existence des trois premiers.

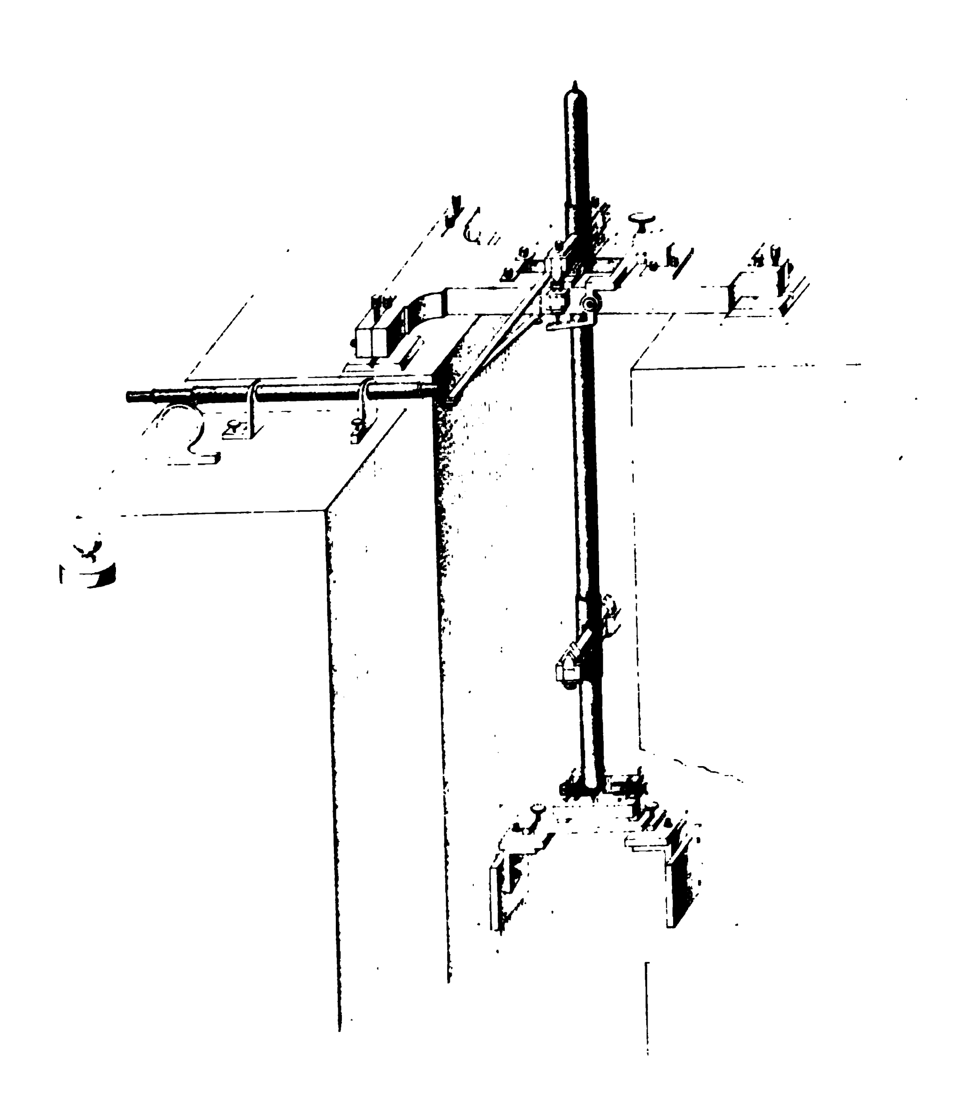
M. Schulze se trouve d'accord avec M. Lescœur pour critiquer la méthode suivie par M. Muller-Erzbach et mettre en évidence les contradictions qu'elle présente. CH. RIVIÈRE.

S. TERESCHIN. — Ueber electrische Fortführung bei Flüssigkeiten (Sur le transport électrique des liquides); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 333; 1887.

L'auteur a répété les expériences de M. Quincke sur le transport électrique des liquides en substituant au courant d'une pile, le courant de décharge d'une bouteille de Leyde maintenue à un potentiel constant. Les résultats ont été sensiblement les mêmes.

CH. RIVIÈRE.

Mesure de l'Intensité absolue de la pesanteur



PENDULE RÉVERSIBLE construit par BRÜNNER

et adopté par le Service Géographique de France.

TABLE DES MATIÈRES.

OCTOBRE 1888.

[illegible] Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

JOURNAL

DE PHYSIQUE

THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER,

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLUARD, ANDRÉ, ANGOT, BAILLAUD, H. BECQUEREL, BENOIT, BERTHELOT,
BERTRAND, BICHAT, BLONDLOT, BOURBOUZE,
BOUTAN, BRANLY, BRILLOUIN, BRISSE, CAILLETET, CASPARI,
CHAUTARD, CROVA, DAGUENET, DAMIEN, DECHARME, DEPREZ, DUFET,
DUHEM, DUTER, ÉLIE, FERNET, FOUSSEREAU, GARIEL, GERNEZ, GOUY, GRÉHANT,
GUÉBHARD, GRIPON, JOUBERT, KROUCHKOLL, LEDUC, LEROINE, LESPIAULT,
LIPPMANN, J. MACÉ DE LÉPINAY, MALLARD, MAREY, MARIÉ-DAVY, MAURAT,
MERCADIER, MOUTIER, NEYRENEUF, PELLAT, RAYET, RESAL, RIVIÈRE,
DE ROMILLY, SARRAU, SEBERT, VIOLLE, WOLF.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VII. — NOVEMBRE 1888.

PARIS,

AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,

10, RUE D'ULM, 10.

Toutes les réclamations doivent être adressées à M. **Brisse**, 55, rue de Bécon, à Courbevoie (Seine).

Par application de la loi du 7 avril 1879, tous les bureaux de poste de France, d'Algérie, de Belgique, de Danemark, de Hollande, d'Italie, de Norvège, de Portugal, de Suède et de Suisse sont autorisés à recevoir les abonnements. Nos lecteurs n'ont qu'à verser la somme de 15 francs au nom de M. Ch. Brisse, *Administrateur du Journal*, rue de Bécon, n° 55, à Courbevoie (Seine). Ils n'ont ni lettre ni mandat à envoyer, ni aucuns frais supplémentaires.

Le *Journal de Physique théorique et appliquée* paraît chaque mois et forme par an un volume grand in-8 de 36 feuilles, avec figures dans le texte. Les seize premiers volumes, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887 se vendent séparément .... 15 fr.

Les abonnements sont annuels et partent de janvier.

Prix pour un an (12 numéros) :

Paris et pays faisant partie de l'Union postale	15 fr.
Autres pays	17

On s'abonne dans tous les bureaux de poste, au nom de M. CH. BRISSE, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

Tout ce qui concerne la rédaction doit être adressé à M. BOUTY, rue du Val-de-Grâce, 9.

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé à M. BRISSE, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE DU MERCURE ET DE QUELQUES MÉTAUX;

PAR M. ALPHONSE BERGET.

Historique. — Sans m'arrêter aux expériences purement qualitatives d'Ingenhousz, c'est à Fourier que sont dues les premières données exactes sur le problème de la transmission de la chaleur dans les corps par conductibilité. Je n'ai pas l'intention de résumer ici le travail du savant mathématicien [1]; je dirai seulement que les deux problèmes principaux étudiés par lui sont le problème du *mur* et celui de la *barre*. Dans le problème du *mur*, Fourier est amené à définir le coefficient k de conductibilité thermique intérieure du corps considéré : c'est la quantité de chaleur qui passe, pendant l'unité de temps, à travers une colonne ayant comme section l'unité de surface et comme hauteur l'unité de longueur, la différence entre les températures de ses faces étant 1°. Le problème de la *barre* le conduit à définir une autre quantité h, qu'il a appelée *conductibilité extérieure* et sur laquelle je n'ai pas à insister ici.

Qu'on opère sur un mur ou sur une barre, on peut être dans deux conditions bien distinctes : le régime des températures stationnaires ou le régime des températures variables.

On n'a jamais appliqué la méthode du *mur* que dans le cas des températures stationnaires, et c'est cette méthode qui a, de prime abord, séduit les physiciens : c'est, en effet, la plus simple en principe, et celle qui satisfait le mieux aux conditions de la définition. Mais les mesures basées sur cette méthode, qui ont été entreprises par Dulong et Petit, Fourier lui-même et Péclet sont entachées d'une erreur grave et systématique : c'est la *résistance au passage*.

En effet, quand on place une plaque métallique entre deux bains liquides destinés à maintenir constantes les températures de ses deux faces, le flux de chaleur qui traverse le système en allant du bain chaud au bain froid rencontre une résistance triple : 1° celle de la lame métallique et 2° les résistances des deux couches li-

---

(1) Voir la Note bibliographique à la fin de l'Article.

quides infiniment minces, en contact immédiat avec les faces de la plaque : cette seconde résistance est énorme relativement à la première, et introduit une cause d'erreur qui fait varier du simple au double, et même plus, les nombres obtenus pour un même métal.

Aussi, pendant les derniers temps, la plupart des méthodes pour mesurer le coefficient k ont-elles été basées sur le problème de la *barre,* soit dans le cas du régime variable, soit dans le cas du régime permanent. Mais, dans ce dernier cas, on ne peut avoir les conductibilités absolues qu'en mesurant h sur la barre considérée; sans cela on n'a que les conductibilités relatives, comme les ont obtenues Despretz, MM. Wiedemann et Franz et Langberg, relativement à un métal quelconque. M. Forbes a, le premier, obtenu par la méthode de la barre des coefficients absolus que la mesure de h rendait incertains.

MM. Neumann, Lenz, Ångström ont mis en œuvre, de différentes manières, la méthode des températures variables dans le cas de la barre, en admettant la constance de h et de k, hypothèse que rien ne justifie. Admettant que k et h sont, non plus des constantes, mais des fonctions de la température, MM. Tait, Lorenz, Kirchhoff, Hansemann et Weber ont refait les mesures précédentes.

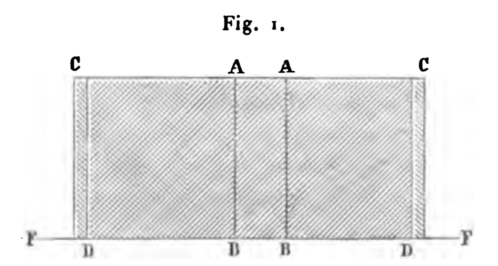
Mais les nombres obtenus par ces divers savants pour le mercure sont très divergents et il n'est pas possible d'attribuer ces écarts à la différence d'état physique des échantillons employés, car le mercure étant liquide peut toujours être pris au même état de pureté. La méthode des températures variables est donc difficilement applicable au mercure, tant à cause de l'incertitude de la mesure de h qu'à cause des courants, impossibles à éviter, qui se produisent dans la masse soumise à l'expérience; j'ai donc cherché à mesurer le coefficient thermique de conductibilité du mercure k en unités absolues C.G.S., en revenant à la méthode des températures stationnaires prise sous la forme du mur. J'ai étudié aussi la variation du coefficient k avec la température et donné une méthode générale permettant de mesurer les coefficients des métaux.

Principe de la méthode. — J'ai cherché à réaliser dans la pra-

tique le cas théorique du *mur*, en éliminant complètement la résistance au passage.

Considérons pour cela une colonne de mercure cylindrique AB, contenue dans un tube de verre et dont la base repose sur une plaque de fer FF constamment maintenue à zéro (*fig.* 1). Imagi-

Fig. 1.



nons que, concentriquement au tube AB se trouve placé un manchon beaucoup plus large, CD, protégé contre le rayonnement par un manteau d'ouate et reposant aussi sur la plaque de fer. Remplissons de mercure l'espace annulaire compris entre les deux cylindres, de façon que les niveaux libres soient dans un même plan et chauffons ce plan à une température constante : dans ces conditions, la partie centrale sera préservée du rayonnement par la masse annulaire; celle-ci seule subira sur ses bords une déperdition de chaleur atténuée déjà par le manteau d'ouate, et la colonne centrale pourra être considérée comme faisant partie d'un *mur* indéfini.

D'après la théorie de Fourier, l'équation différentielle qui représente la distribution des températures le long de cette colonne est, dans le cas où le régime permanent est atteint,

$$k\frac{dt}{dz} = 0, \tag{1}$$

k étant une constante ou une fonction de la température.

Si k est une constante, l'équation (1) définit une distribution linéaire des températures le long de la colonne, c'est-à-dire qu'en chaque point la température t est proportionnelle à l'ordonnée z correspondante.

La masse annulaire a pour but, on le voit, d'annuler l'influence des bords, semblable en cela à l'anneau de garde de l'électromètre

de Sir W. Thomson; aussi l'appellerai-je, dans tout ce qui suivra, le *cylindre de garde*.

Pour éviter la résistance au passage, au lieu d'admettre comme températures des faces extrêmes les températures des deux bains qui les maintiennent l'une à 100°, l'autre à 0°, je mesurerai les températures en deux points de l'*intérieur* de la colonne centrale; la distribution étant linéaire, je pourrai, de la différence de température entre ces deux points, déduire la différence des températures extrêmes : il suffira alors de mesurer la quantité de chaleur qui traversera la colonne pendant un temps donné pour en déduire la valeur du coefficient moyen k entre 0° et 100°.

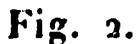
Cette mesure peut se faire soit au moyen du calorimètre de Bunsen, soit en mesurant un poids de glace fondue; de là, deux méthodes distinctes : je les ai employées toutes deux.

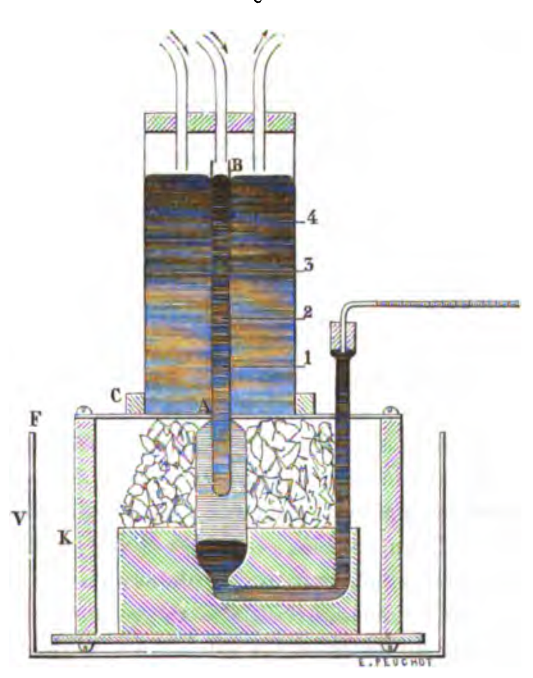
I. *Méthode du calorimètre de Bunsen* ([1]). — La partie essentielle de l'appareil est un calorimètre de Bunsen, spécialement construit par M. Alvergniat, en vue de ces recherches.

L'éprouvette centrale, prolongée en un tube AB (*fig.* 2), passe par un orifice circulaire exactement de même diamètre, AA, percé au centre d'une plaque de tôle. Cette plaque repose sur trois pieds de façon à être tangente en A à la partie supérieure du réservoir de l'instrument. Concentriquement à l'éprouvette centrale et fixé à la plaque de tôle par de l'arcanson, se trouve le manchon extérieur CC, destiné à contenir le mercure qui doit constituer le cylindre de garde; ce manchon a 27^{cm} de hauteur, le tube central a 23^{cm} de hauteur au-dessus du point A. Une mince bande de baudruche est collée en AA à la fois sur le tube central et sur la plaque de fer, de façon à empêcher le mercure du cylindre de garde de s'écouler par la petite fissure annulaire existant entre le tube et les bords de l'orifice A. Le manchon extérieur était fermé

([1]) Pour tous les détails d'expérience qui ne peuvent trouver place ici, je renvoie le lecteur au numéro d'août 1888 du *Bulletin des Sciences physiques publié par les soins de l'Association amicale des Elèves et anciens Elèves de la Faculté des Sciences de Paris*, 1re année, où ce travail a été publié d'une façon plus étendue, ainsi qu'à une Thèse de doctorat : *Sur la conductibilité thermique du mercure et de quelques métaux*. In-4°, Paris, G. Carré, 1888.

en haut par un large bouchon de liège percé de plusieurs trous : l'un amenait la vapeur au centre du système, pour échauffer le mercure de la colonne centrale, les autres chauffaient la partie supérieure du mercure formant cylindre de garde, le sixième conduisait la vapeur à un serpentin condenseur ; la vapeur était produite dans une chaudière de cuivre.


Fig. 2.



Quatre trous étaient percés dans les parois des deux manchons espacés de 4^{cm}, et en regard les uns des autres ; on les voit sur la figure en (1), (2), (3), (4) : ils donnaient passage aux appareils thermométriques destinés à mesurer la température aux divers points de la colonne conductrice.

Ces appareils étaient simplement des fils de fer isolés à la gutta et dont l'extrémité seule était mise *à nu*, deux fils consécutifs formaient, avec le mercure interposé, un couple thermo-électrique dont la force électromotrice était mesurée par la méthode de Poggendorff. Une étude préalable de ces couples, faite avec beaucoup

de soin entre 0° et 320°, permettait de connaître la différence de température de deux fils connaissant la force électromotrice : entre 0° et 100°, ces mesures pouvaient se faire à 0°,01 près.

Dans une série de mesures préliminaires, j'ai déterminé :

1° La section moyenne du tube central, par des pesées de mercure et des mesures de hauteur faites aussi rigoureusement que possible, au cathétomètre. Cette section a pour valeur moyenne

$$\sigma = 1^{cq},4030.$$

2° La capacité totale comprise entre les divisions extrêmes de la tige capillaire du calorimètre de Bunsen, à l'aide d'une colonne de mercure soigneusement pesée et dont je mesurais la longueur dans la tige. Une colonne pesant $0^{gr},0190$ occupait 85^{div} en moyenne, avec une longueur de $6^{cm},340$. J'ai trouvé ainsi que le volume total compris entre les divisions 0° et 520° avait pour expression

$$v = 0^{cc},008543600,$$

ce qui donne pour volume d'une division

$$u = 0^{cc},000016434.$$

Pour congeler l'eau du calorimètre, il a été nécessaire de prendre de grandes précautions pour éviter la rupture de cet appareil si délicat : l'eau bouillie et privée d'air, enfermée dans le réservoir de l'instrument, présente le phénomène de la surfusion. J'ai réussi à obtenir une congélation rapide en employant l'évaporation du chlorure de méthyle, à l'aide d'un dispositif spécial destiné à éviter le dépôt de corps étrangers et d'impuretés sur les parois du tube central; au bout de dix minutes, la congélation se fait brusquement et dans toute la masse. Il n'y a plus qu'à entourer tout l'appareil de glace fondante pilée en menus fragments jusqu'à la plaque de fer supportant le mercure; on faisait ensuite circuler la vapeur et, tout en comptant les secondes sur les battements d'un chronomètre de Breguet, on pouvait lire le déplacement de l'extrémité de la colonne mercurielle dans la tige capillaire.

J'ai commencé par chercher, à l'aide de lectures calorimétriques faites de dix en dix minutes, au bout de combien de temps le ré-

gime permanent était établi. Une série d'expériences, faites dans ce but, m'a montré que, pour une colonne de mercure de 20^{cm} de hauteur, les températures étaient distribuées d'une façon stationnaire au bout de soixante-dix minutes; il fallait donc attendre une heure et quart environ après le commencement de l'expérience pour pouvoir procéder aux mesures calorimétriques.

J'ai cherché ensuite si la distribution des températures, une fois le régime permanent établi, satisfaisait bien à la loi linéaire. Cinq séries d'expériences faites avec beaucoup de soin et dans lesquelles toutes les précautions étaient prises pour éviter l'introduction, dans les circuits, de forces thermo-électriques parasites, m'ont fait voir d'une façon certaine que ce résultat était atteint; je l'ai constaté aussi d'une autre façon en constatant que, dans toute la hauteur de la colonne, les surfaces isothermes étaient des plans.

Une fois sûr de ce résultat, il était facile de faire l'expérience définitive devant donner la valeur de k : on congèle l'eau du calorimètre, on fait passer le courant de vapeur èt l'on attend une heure et quart que le régime permanent soit atteint; alors on fait la lecture simultanée du calorimètre et du chronomètre ainsi que la mesure de la différence de température en deux points de la colonne dont on connaît la distance verticale. Il n'y a plus qu'à porter les nombres obtenus dans la formule qui définit k; cette formule est

$$Q = k\frac{A(t-t')}{l}\theta,$$

dans laquelle A représente la section droite moyenne, l la longueur du tube central; t et t' les températures extrêmes [1], θ la durée de l'expérience et Q la quantité de chaleur traversant la colonne dans les conditions précédentes.

La quantité Q se calcule facilement d'après les données du calorimètre; en effet, la différence entre les volumes à $0°$, de 1^{gr} d'eau et de 1^{gr} de glace, est

$$\Delta = 0^{cc},0906;$$

[1] On calcule directement $t - t'$ à l'aide de la différence de température trouvée en deux des points de la colonne, la distribution étant linéaire.

une diminution de volume égale à Δ correspond donc à un dégagement de chaleur égal à 79^{cal}. Donc, le dégagement correspondant à une division du calorimètre sera, par une simple proportion,

$$0^{cal},01432;$$

c'est par ce nombre qu'il faut multiplier le nombre de divisions du calorimètre parcourues pendant un temps donné pour avoir, en calories, la quantité de chaleur qui a traversé l'appareil pendant le même temps.

Voici les résultats moyens de quatre séries d'expériences (les valeurs de k sont en unités C.G.S.) :

$t - t'$.	Durée moyenne.	Divisions du calorimètre.	Valeur de k.
99°,6	54",4	520	0,020152
100	53,6	520	0,020150
99,5	50	472	0,020136
100,1	50	475	0,02016

La valeur moyenne de tous ces nombres sera donc

$$k = 0,02015.$$

J'ajouterai que, dans le très grand nombre d'expériences que j'ai faites et dont je n'ai donné ici que les moyennes, j'ai vérifié que la largeur du manchon formant cylindre de garde était indifférente, pourvu qu'on ne descendît pas au-dessous du diamètre de 6^{cm}.

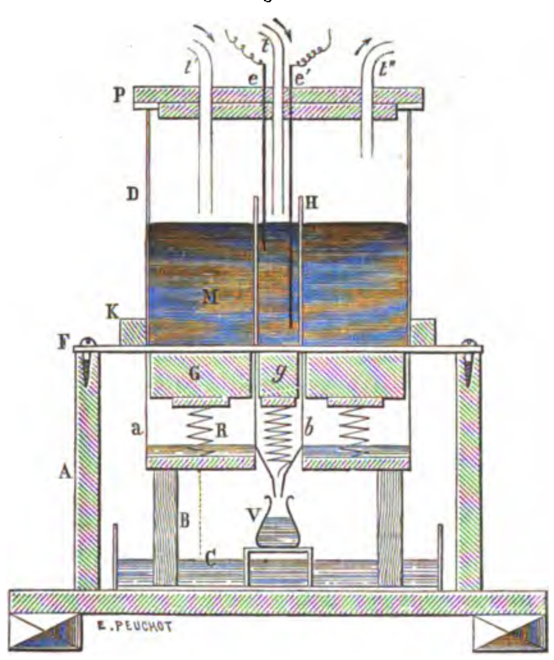
II. *Méthode en poids.* — J'ai tenu à avoir une confirmation expérimentale de la valeur trouvée pour k et, pour cela, j'ai mesuré la quantité de chaleur, non plus par le volume, mais par le poids de la glace fondue. Il suffisait de donner à l'appareil des dimensions plus considérables et de faire durer l'expérience plus longtemps, afin de compenser la diminution de précision dans la mesure.

L'appareil employé était le suivant (*fig.* 3) :

Sur une solide caisse de bois AA, une plaque de fer FF est fixée horizontalement à l'aide de vis. Sur cette plaque est fixé un premier cylindre de verre DD, destiné à contenir le mercure for-

mant anneau de garde et, concentriquement à ce premier, un cylindre central de plus petites dimensions, HH, destiné à renfermer la colonne conductrice. Le tout est fermé par un double disque de bois, P, percé de trous qui laissent passer des tubes; l'un de ces tubes, t, amène la vapeur d'une chaudière de cuivre à la partie supérieure de la colonne de mercure centrale; quatre


Fig. 3.



autres chauffent le niveau libre du cylindre de garde; le sixième, t'', sert à l'échappement de la vapeur qui se rend au serpentin. On voit en e et e' les fils de fer destinés à mesurer les températures en deux points à hauteurs différentes.

Sous la plaque de fer, et pressés contre elle par des ressorts R. sont deux blocs de glace : l'un g est cylindrique et forme prolongement du cylindre central dont il a le diamètre; l'autre, G, annulaire, prolonge, pour ainsi dire, par en dessous, le cylindre de garde : ils sont séparés l'un de l'autre par un cylindre de verre bb, terminé en entonnoir, de façon à conduire dans un vase V, soigneusement taré, l'eau de fusion du bloc g.

Ce bloc g était obtenu par regel de la glace, comprimée à la presse dans un moule de buis, conformément aux prescriptions de Tyndall. La cylindricité parfaite de ce bloc faisait disparaître le principal reproche adressé aux méthodes calorimétriques dans lesquelles on mesure un poids de glace fondue. Assurément, quand la glace est sous forme de fragments inégaux de forme, dont l'aspect et la surface changent à chaque instant, on ne saurait admettre que ces morceaux, dont la forme a varié pendant l'expérience, retiennent par capillarité avant et après la mesure, la même quantité d'eau, tandis qu'on peut faire cette hypothèse dans le cas d'un cylindre dont la fusion partielle ne se traduit que par une diminution de hauteur et dont les génératrices restent toujours verticales.

Les résultats obtenus, concordant d'une façon remarquable avec ceux obtenus par la première méthode, justifient d'ailleurs cette prévision. Voici les moyennes de cinq séries d'expériences :

Hauteur de la colonne.	Différence de température.	Durée.	Poids d'eau recueillie.	Valeur de k.
cm	o	'	gr	
10,1	100	10	41	0,02001
10,1	99	5	20,51	0,01999
10.1	99,1	7	27,58	0,02001
10,1	99,6	10	41,61	0,02001
5,092	99,2	10	83,29	0,02003

La moyenne de tous ces nombres est

$$k = 0,02001,$$

qui concorde d'une manière remarquable avec $k = 0,02015$, moyenne des résultats obtenus par la méthode du calorimètre de Bunsen.

III. *Étude de la conductibilité thermique du mercure au-dessus de* 100°. — J'ai toujours trouvé qu'entre 0° et 100° la distribution des températures suivait la loi linéaire, c'est-à-dire que le coefficient k était constant entre ces limites. J'ai cherché à voir s'il en était de même aux températures élevées, voisines du point d'ébullition du mercure, en tâchant de ramener la question, au point de vue expérimental, à des mesures de température plus fa-

ciles à effectuer que les mesures calorimétriques. Voici le principe de la méthode employée :

Quand le régime permanent est établi dans un mur, la quantité de chaleur qui traverse l'unité de surface pendant le temps dt est constant, et la distribution des températures est donnée par l'équation

$$k\frac{\partial t}{\partial z} = \text{const.} \tag{1}$$

Si k, au lieu d'être une constante, est une fonction de la température, l'équation précédente devient

$$\varphi(t)\frac{dt}{dz} = \text{const.},$$

d'où

$$\int \varphi(t)\frac{dt}{dz} = cz + c'; \tag{2}$$

supposons que k soit fonction linéaire de la température

$$k = k_0(1 + \alpha t).$$

l'équation (2) deviendra

$$k_0 t + \frac{\alpha}{2}k_0 t^2 = cz + c'. \tag{3}$$

Désignons par l la longueur de la colonne, par T sa température la plus haute à son extrémité supérieure : on détermine les constantes par la condition que pour $z = 0$, $t = 0$ et que pour $z = l$ on ait $t = T$. On a ainsi

$$k_0 t + k_0\frac{\alpha}{2}t^2 = \frac{k_0 T}{l}\left(1 + \frac{\alpha}{2}T\right)z, \tag{4}$$

d'où l'on tire

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{Tz - lt}{T^2 z - lt^2}, \tag{5}$$

z et t étant l'ordonnée et la température d'un point intermédiaire.

On voit que l'équation (4) représente une parabole. La distribution de température, dans ce cas, est donc représentée par une parabole et non plus par une droite; et l'équation (5) montre qu'il suffira de mesurer la température t en un point dont l'or-

donnée est z pour en déduire aussitôt le coefficient de variation α de la valeur de k.

Je me suis servi de l'appareil suivant (*fig.* 4).

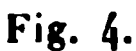
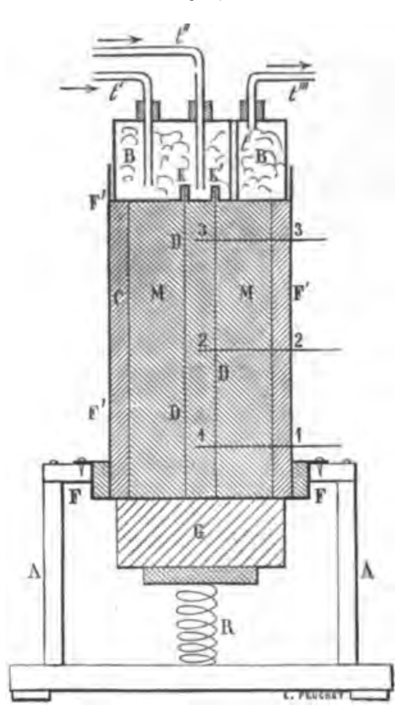


Fig. 4.



Une cuvette de fer FF est fixée dans un orifice circulaire pratiqué dans le couvercle d'une solide caisse de bois A. Dans cette cuvette est assujetti à l'arcanson un cylindre de fer F′, doublé intérieurement de carton, mauvais conducteur de la chaleur. Ce cylindre, au centre duquel est placé concentriquement un petit tube de carton DD, contient le mercure M et trois fils de fer (1), (2), (3), permettent de connaître la température aux points correspondants.

Pour maintenir à 0° sa face inférieure, je me sers d'un gros bloc de glace, G, appliqué contre le fond de la cuvette par un ressort R.

J'ai chauffé la face supérieure jusqu'à 300°, par un courant de vapeur de mercure, voici comment : j'ai fait construire une boîte

de nickel BB, reposant sur le mercure ; dans cette boîte, le courant de vapeurs mercurielles, produites dans une grande cornue de grès vernissé, arrivait par plusieurs tubes t', t'', t''', pour échauffer uniformément sa face inférieure, et aller de là à un condenseur ; un tube t traversait entièrement la boîte et servait au remplissage du cylindre. Un rentrant circulaire kk' permettait le centrage du tube de carton. En interposant entre la boîte et le mercure une ou plusieurs feuilles de papier, j'augmentais la résistance au passage et je pouvais ainsi faire varier la température supérieure de la masse mercurielle. Les températures des points (1), (2), (3) se déduisaient des mesures des forces électromotrices thermo-électriques correspondantes, effectuées par la méthode de Poggendorff.

Voici les résultats des moyennes de trente-deux expériences faites en vue de connaître α :

Températures				α	
supérieure.	au 1er fil.	au 2e fil.	au 3e fil.	pour le 2e fil.	pour le 3e fil.
299°	48°	115°,3	199°,6	−0,000445	−0,000460
295	47	113	191,5	−0,000470	−0,000450
250	38,3	92,1	163	−0,000463	−0,000461
241	37,9	91	157,5	−0,000449	−0,000458

On voit donc qu'aux températures élevées, puisque α est < 0, k diminue. On peut donc, mettant en évidence le signe de α, écrire la valeur de k sous la forme

$$k = k_0(1 - \alpha t),$$

la valeur de α, résultant des trente-deux expériences, est

$$\alpha = 0,00045.$$

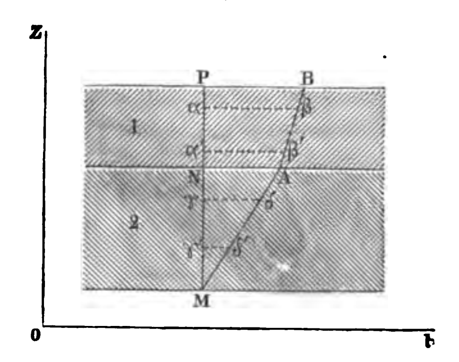
Remarque. — Dans toutes ces mesures, j'ai eu occasion d'opérer sur des colonnes de mercure de hauteurs variables ; j'ai cherché, dans chaque cas, le temps nécessaire à l'établissement du régime permanent, et j'ai pu constater ainsi l'exactitude d'une conséquence mathématique de la théorie de Fourier :

Les temps employés à l'établissement du régime permanent dans des colonnes de même nature et de longueurs différentes sont proportionnels aux carrés de ces longueurs.

IV. *Mesure de la conductibilité thermique des métaux.* — J'ai essayé d'appliquer aux métaux la méthode du mur sous la forme d'un cylindre conducteur entouré d'un cylindre de garde. Voici le principe de la disposition employée dans ce cas.

Considérons (*fig.* 5) deux murs de nature différente superposés

Fig. 5.



(1) et (2). Supposons le régime permanent atteint dans chacun d'eux : ce flux de chaleur traversant l'unité de surface pendant le temps élémentaire dt sera le même dans chacun d'eux, on aura donc

$$k\frac{dt}{dz} = k_1\frac{dt_1}{dz_1},$$

d'où

$$\frac{k}{k_1} = \frac{\frac{dz}{dt}}{\frac{dz_1}{dt_1}};$$

or $\frac{dz}{dt}$ n'est autre que le coefficient angulaire de la droite AB représentant la distribution linéaire des températures dans le mur (1); $\frac{dz_1}{dt_1}$ est le coefficient angulaire de la droite AM dans le mur (2). Donc le rapport des coefficients de conductibilité thermique des deux substances est égal au rapport des coefficients angulaires des deux droites correspondantes. On connaît k pour le mercure, on en déduira donc facilement k pour les métaux.

La disposition expérimentale est facile à concevoir : un bloc de cristal est percé d'un trou dans lequel on introduit une barrette

cylindrique : c'est la tige conductrice et son anneau de garde ; de petits trous latéraux perpendiculaires à l'axe du système permettaient d'amener au contact de la tige centrale les appareils thermo-électriques. On surmonte cet ensemble d'un appareil identique, mais en mercure, en reprenant pour cela une des dispositions précédemment indiquées : la partie supérieure du mercure est chauffée à 100°, la partie inférieure du bloc métallique est refroidie à 0°. Les mesures de température se font, comme je l'ai déjà indiqué, par des mesures thermo-électriques. Voici les résultats que j'ai obtenus en mesurant les différences de températures et de hauteur entre deux points dans le métal et deux autres points dans le mercure :

Cuivre rouge du commerce....	$k = 1,04050$
Fer........................	$k = 0,1587$
Laiton......................	$k = 0,2625$

Résumé. — Dans le travail dont je viens de donner un résumé, j'ai donc réussi :

1° A appliquer au mercure la méthode des températures stationnaires, sous la forme du mur, en évitant les courants du liquide et la résistance au passage ; le coefficient k, entre 0° et 100°, a pour valeur moyenne

$$k = 0,02015;$$

2° A montrer que k, constant sensiblement jusqu'à 100°, varie quand la température s'élève au voisinage de 300° ; le coefficient de variation est $-0,00045$ pour 1° ;

3° A vérifier expérimentalement la loi du carré des longueurs ;

4° A donner une méthode générale permettant de mesurer les conductibilités des métaux en les comparant à celle du mercure.

Remarquons, en terminant, que la distribution linéaire des températures, réalisée entre 0° et 100°, n'est autre chose que la loi d'Ohm dans le cas des conducteurs électriques, dans lesquels la différence de potentiel entre deux points est proportionnelle à la distance de ces deux points ; c'est d'ailleurs de la méthode du mur que l'on déduit, par analogie, la démonstration théorique de la loi

d'Ohm. La réalisation expérimentale de ce cas original était donc intéressante.

De plus, j'ai vérifié expérimentalement la loi du carré des longueurs dans le cas de la chaleur; or, en électricité, dans le problème des câbles, les temps employés à l'établissement du régime normal sont aussi proportionnels aux carrés des longueurs; c'est encore une analogie qui présente un certain intérêt, au point de vue du rapprochement que l'on fait entre les différences de potentiel et les différences de températures.

Index bibliographique.

Fourier. — *Mémoire sur la propagation de la chaleur.* — Voir *Mémoires de l'Académie des Sciences*, IV, 1824, et V, 1826. — Voir aussi *Annales de Chimie et de Physique*, III, 1816; IV, 1817; VI, 1817. — M. Darboux vient de rééditer la *Théorie de la chaleur* (in-4°; Paris, Gauthier-Villars, 1888). Ce volume fait partie des *Œuvres de Fourier* publiées par l'Institut.

Dulong et Petit. — *Annales de Chimie et de Physique*, [2], VIII, 1818, et [3], II, 1841.

Despretz. — *Annales de Chimie et de Physique*, [2], XIX, 1822.

Langberg. — *Poggendorff's Annalen*, LXVI, 1845.

Wiedemann et Franz. — *Poggendorff's Annalen*, LXXXIX, 1853.

Forbes. — *Transact. Edinb. Society*, XXIII, 1862.

Neumann. — *Annales de Chimie et de Physique*, [3], XVI, 1862.

Lenz. — *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, XV, 1870.

Angström. — *Oefvers. af. K. Vet. Förhandl. Stockholm*, XIX, 1862.

Tait. — *Phil. Trans. R. S. E.*, XXVIII, 1877.

Lorenz. — *Journal de Physique*, [2], I, p. 98.

Kirchhoff et Hansemann. — *Wiedemann's Annalen*, IX, 1880, et XIII, 1881.

Weber. — *Bibl. de Genève*, [3], IV, 1882.

A. Berget. — *Bulletin des Sciences physiques*, publié par l'Association amicale des anciens Elèves de la Faculté des Sciences de Paris, I, 1888, p. 68, et *Thèse de Doctorat;* Paris, G. Carré, 1888.

MODIFICATIONS DE LA CONDUCTIBILITÉ CALORIFIQUE DU BISMUTH DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE;

PAR M. A. LEDUC.

Dès le début de mes expériences sur le phénomène de Hall et sur la variation de la résistance électrique des métaux et particulièrement du bismuth dans un champ magnétique, j'ai considéré ces phénomènes comme dus à une certaine hétérotropie que prendrait le métal dans le champ. S'il en est ainsi, on doit s'attendre à trouver des changements analogues dans la conductibilité calorifique.

C'est bien ce que j'ai pu vérifier au mois d'avril 1887.

Je vais exposer sommairement les résultats que j'ai obtenus, bien que je ne les considère pas comme définitifs.

1° *Variation de la conductibilité d'un barreau de bismuth.* — Le bismuth est, comme on le sait, un métal fort peu conducteur; la chute de température le long d'un barreau de ce métal est très rapide. Aussi ne commet-on pas une erreur bien considérable en admettant qu'un barreau de 7^{mm} à 8^{mm} de diamètre et de $0^m,30$ à $0^m,40$ de longueur se comporte comme s'il était indéfini. Nous admettrons donc, pour simplifier, dans ce qui va suivre, que dans un pareil barreau dont l'une des extrémités est portée à 100°, tandis que le reste est en contact avec l'atmosphère, la distribution de la température est suffisamment bien représentée (au moins pour le premier quart du barreau à partir de l'étuve) par la formule bien connue

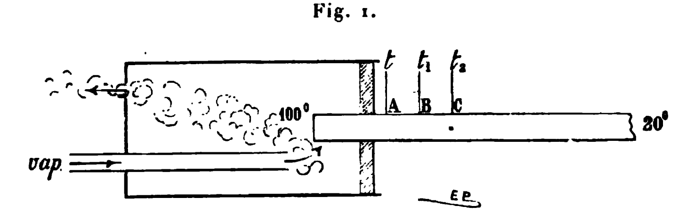
$$t = A e^{-ax}.$$

On imagine facilement une disposition qui permette d'étudier la distribution des températures; il suffit d'appliquer la méthode de Despretz avec les perfectionnements de MM. Wiedemann et Franz. Mais il ne faut pas oublier que les expériences doivent être faites dans le champ magnétique, et que celui-ci, pour être puissant, est nécessairement très resserré. C'est pourquoi, après quelques expériences préliminaires faites au moyen de sondes thermo-électriques, je me suis arrêté au procédé suivant.

Le barreau est obtenu en coulant le bismuth fondu dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités. Trois fils de platine sont insérés dans le verre en trois points équidistants A, B, C (*fig.* 1) et pénètrent à 1^{mm} environ dans l'intérieur du tube. Ils se trouvent ainsi fixés au barreau de bismuth après sa solidification, et n'en altèrent pas sensiblement la conductibilité. Le verre s'est fendillé par suite de l'augmentation de volume du bismuth au moment où il s'est solidifié; je débarrasse de son enveloppe l'extrémité du barreau qui va être introduite dans l'étuve, afin qu'elle prenne plus aisément la température de celle-ci, et je laisse ordinairement le reste intact.

Le barreau ainsi préparé est introduit dans une étuve à vapeur d'eau bouillante, de manière que le fil A se trouve près de la sortie de l'étuve, et placé entre les surfaces polaires de notre électro-aimant, distantes de $0^{m},01$. Le champ est sensiblement uniforme dans toute la région AC. Les trois fils A, B, C sont reliés successivement deux à deux à un galvanomètre de faible résistance, afin de mesurer, par la méthode d'opposition, les différences de potentiel qui s'établissent entre ces points sous l'influence du flux de chaleur.

Fig. 1.



Chacun de ces fils forme, en effet, avec le barreau de bismuth un couple thermo-électrique, et, grâce au pouvoir thermo-électrique considérable du bismuth, la différence de potentiel entre les fils A et B, par exemple, mesurera avec une grande précision (en valeur relative) la différence de température des points A et B du barreau.

Je donnerai, à titre d'exemple, les résultats d'une expérience dans laquelle on avait à peu près $AB = BC = 0^{m},02$; le champ M valait environ 7800 C.G.S. (J'ai désigné par t, t_1, t_2 les excès des températures de A, B, C sur la température ambiante, et les différences de température sont exprimées en microvolts.)

	$t - t_1$.	$t_1 - t_2$.
En l'absence du champ	1850	572
Avec le champ	2060	583

On peut remarquer déjà que la chute de température le long du barreau a augmenté sous l'influence du champ. J'ai d'ailleurs constaté directement que la température d'un point quelconque du barreau s'abaisse sous l'action du champ. Tout cela prouve bien que la conductibilité a diminué. Mais on peut aller plus loin : cette expérience permet de calculer le rapport des conductibilités du métal dans le champ et hors du champ.

En effet, on peut écrire, en vertu des remarques faites plus haut,

$$t_1 = te^{-ax},$$
$$t_2 = te^{-2ax}.$$

Si l'on désigne par x la distance AB, et par a une certaine constante qui varie en raison inverse de la racine carrée de la conductibilité, on en tire

$$ax = L\frac{t - t_1}{t_1 - t_2}.$$

On obtient donc deux valeurs différentes de a suivant que l'on excite, ou non, l'électro-aimant, et le rapport des conductibilités est donné par la relation

$$\frac{C'}{C} = \frac{a^2}{a'^2}.$$

Le calcul fait d'après les nombres ci-dessus donne pour le rapport $\frac{C'}{C}$ la valeur 0,86. La conductibilité de notre bismuth a donc diminué de 14 pour 100 dans ce champ.

Or nous avons trouvé antérieurement que la résistance électrique de fils de bismuth préparés comme notre barreau augmente de 18 à 20 pour 100 dans les mêmes conditions, ce qui correspond à une diminution de conductibilité de 16 pour 100 en moyenne. Je suis porté à croire que la divergence de ces résultats (14 et 16 pour 100) est due en partie aux particularités de l'échantillon étudié, et pour le reste aux erreurs commises dans l'expérience actuelle.

Remarque I. — Il est bon d'observer que la différence $(t_1 - t_2)$ des températures de deux points B et C dont la distance est donnée (1^{cm} par exemple) peut bien diminuer lorsqu'on excite l'électro-aimant, s'ils sont suffisamment éloignés de l'étuve.

Cherchons, par exemple, à quelle distance x de l'étuve doit se trouver le point B pour que la différence $(t_1 - t_2)$ ne change pas sous l'action du champ (supposé uniforme dès la sortie de l'étuve dont la température est T). On a

$$t_1 = \mathrm{T}e^{-ax}, \qquad t'_1 = \mathrm{T}e^{-a'x},$$
$$t_2 = t_1 e^{-a}, \qquad t'_2 = t'_1 e^{-a'}.$$

Or nous voulons que

$$t_1 - t_2 = t'_1 - t'_2,$$

c'est-à-dire

$$e^{-ax}(1 - e^{-a}) = e^{-a'x}(1 - e^{-a'}).$$

On en tire

$$x = \frac{1}{a' - a}\,\mathrm{L}\,\frac{1 - e^{-a'}}{1 - e^{-a}}.$$

Pour une valeur de x plus grande, la différence $t_1 - t_2$ diminuera dans le champ magnétique où le coefficient a prend la valeur a'.

Remarque II. — Le pouvoir thermo-électrique du bismuth augmente notablement sous l'influence du champ magnétique, ainsi qu'il résulte notamment d'expériences de M. Grimaldi [1] et de M. Tomlinson [2]. Je l'ai constaté moi-même il y a quelques mois sur un échantillon du bismuth dont je me suis servi. Mais cela n'altère en rien les résultats obtenus par la méthode que je viens d'indiquer; car il n'intervient dans le calcul que les quotients de différences de température mesurées au moyen de mes couples thermo-électriques dans des conditions identiques.

2° *Déviation des lignes isothermes.* — Soit une lame de bismuth de 4^{cm} de largeur, 3^{mm} à 4^{mm} d'épaisseur, et d'une longueur suffisante (20^{cm} par exemple) pour que son extrémité libre soit

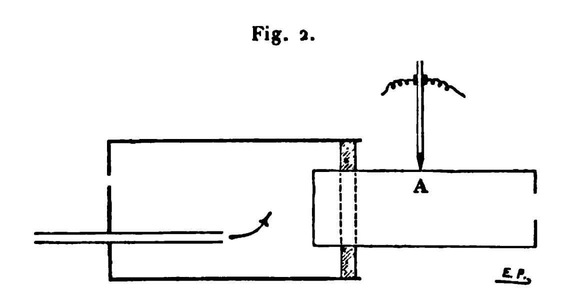
---

(1) *Journal de Physique,* 2e série, t. VI, p. 569.
(2) *Philosophical Magazine,* Vol. XXV, p. 285; 1888.

sensiblement à la température ambiante lorsque l'autre extrémité est portée à 100° dans l'étuve (*fig.* 2).

Plaçons cette lame entre les surfaces polaires de l'électro-aimant, distantes de 5^{mm} par exemple (elle se trouvera normale aux lignes de force), et appliquons en un point A, à quelques centimètres de l'étuve, une sonde thermo-électrique reliée comme précédemment au galvanomètre.

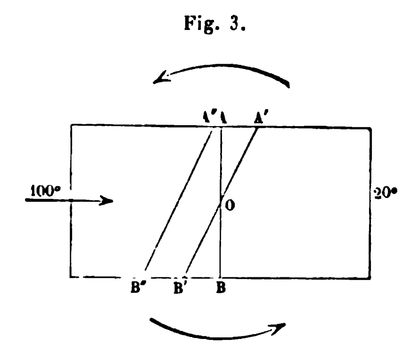
Fig. 2.



Il est facile de constater que la température du point A est modifiée en général quand on excite l'électro-aimant, et en tous cas lorsqu'on renverse le champ. Voici, à mon sens, comment il faut envisager le phénomène.

Représentons par les grandes flèches courbes (*fig.* 3) le sens

Fig. 3.



du courant magnétisant, et supposons, par exemple, la lame placée en avant d'un pôle austral. La ligne isotherme AB est déviée dans le même sens que la ligne équipotentielle de même nom dans le cas où le flux calorifique est remplacé par un courant électrique; elle prend donc la direction A'B'; mais, en vertu de la

diminution de conductibilité constatée plus haut, elle se transporte à peu près parallèlement à elle-même en A″B″. L'effet constaté en A est la différence des deux autres, tandis qu'en B l'on observe la somme de ces deux effets. Il en résulte que la variation de température du point A peut être positive ou négative, suivant la position de ce point et la largeur de la lame, tandis qu'en B l'on observe nécessairement un abaissement de température.

Il est évident que l'inverse se produit lorsque l'on donne au champ magnétique la direction opposée.

On remarquera encore qu'il existe du côté de A un point dont la température ne change pas quand on produit le champ. La détermination de ce point permettrait de calculer la déviation δ(AOA′).

La mesure de cet angle s'obtient plus facilement par le renversement du champ. On élimine ainsi l'effet du magnétisme rémanent et de la diminution de conductibilité. La variation de température observée θ est due à la déviation double 2δ.

Soit l la largeur de la lame, et désignons par z une petite distance portée sur le bord de la lame dans un sens ou dans l'autre, à partir du point A, telle que

$$\delta\frac{l}{2} = z.$$

Il est clair qu'il suffirait de déplacer le point A de la quantité z dans un sens convenable pour détruire l'effet de la déviation. Donc, si l'on désigne par τ l'excès moyen de la température de A dans le champ, on peut écrire

$$\tau(e^{bz} - e^{-bz}) = \theta.$$

Le coefficient b, analogue de a' dans les expériences ci-dessus, devra être déterminé directement par la méthode que j'ai indiquée.

L'exposant bz est assez petit pour que l'on puisse borner aux premiers termes le développement de $(e^{bz} - e^{-bz})$, et l'on peut écrire

$$2bz\left(1 + \frac{b^2z^2}{6} + \frac{b^4z^4}{120}\right) = \frac{\theta}{\tau}.$$

On aura même une valeur très approchée en ne conservant que

le premier terme, ce qui donne

$$2bz = \frac{\theta}{\tau}$$

et, par suite,

$$\delta = \frac{\theta}{bl\tau}.$$

Je me suis principalement appliqué à constater les faits que je viens d'exposer. Une seule mesure, effectuée d'ailleurs dans d'assez mauvaises conditions, m'a donné dans un champ égal à 9500 C.G.S. une déviation δ comprise entre 2° et 3°. Or, dans les mêmes conditions, j'ai observé antérieurement des déviations des lignes équipotentielles variant de 3° à 5° environ. On voit que, si les deux phénomènes ne sont pas exactement de la même grandeur, ils sont tout au moins du même ordre.

Remarque. — Dans un travail qu'il communiquait à l'Académie des Lincei le jour même où je remettais ma première Note sur ce sujet à l'Académie des Sciences, M. Righi confirme entièrement mes résultats; il n'y à pas lieu, en effet, vu la variabilité des résultats relatifs à une propriété quelconque du bismuth, de s'arrêter à la petite différence qui existe entre les nombres que nous avons donnés l'un et l'autre.

M. Ettingshausen, au contraire, après avoir nié l'existence de ces phénomènes thermiques, a publié plus récemment (*Académie des Sciences de Vienne,* 13 octobre 1887) des nombres beaucoup plus faibles que les nôtres.

M. Righi ayant annoncé en juillet 1887 la publication prochaine d'expériences multipliées sur ce sujet, je n'ai pas jugé à propos, vu le peu de temps dont je dispose, de reprendre et développer mes premiers essais; mais je crois que l'on peut accorder toute confiance aux nombres que nous avons, M. Righi et moi, publiés simultanément.

SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE L'ACIDE AZOTIQUE ET SUR UNE GÉNÉRALISATION DE LA LOI DES CONDUCTIBILITÉS MOLÉCULAIRES;

PAR M. E. BOUTY.

1° *Loi des conductibilités moléculaires.* — La loi des conductibilités moléculaires que j'ai établie [1] pour les dissolutions très étendues des sels dans l'eau paraît s'appliquer, sous les mêmes réserves, à tous les dissolvants, conducteurs ou non, dans lesquels on introduit des molécules électrolytiques en assez petit nombre pour ne pas altérer sensiblement la densité de ces dissolvants.

L'acide azotique fumant pur, renfermant toujours un très léger excès d'eau, variable avec les conditions de sa préparation, dissout en grande quantité les azotates alcalins. De ces dissolutions concentrées, M. Ditte [2] a pu extraire des combinaisons cristallisées correspondant aux formules

$$AzH^4O, AzO^5 + 2(AzO^5, HO),$$
$$KO, AzO^5 + 2(AzO^5, HO),$$
$$2(RbO, AzO^5) + 5(AzO^5, HO),$$
$$TlO, AzO^5 + 3(AzO^5, HO).$$

Au point de vue de leur conductibilité, les dissolutions des azotates alcalins dans l'acide azotique se comportent comme les dissolutions aqueuses de certains sels très solubles, le sulfate de zinc par exemple. La conductibilité de l'acide employé croît d'abord rapidement avec la proportion de sel dissous, atteint un maximum, puis décroît en même temps que la dissolution devient de plus en plus visqueuse.

Je ne m'occuperai que des dissolutions contenant une très petite quantité de sel. Dans des limites assez larges, l'accroissement de conductibilité de l'acide est rigoureusement proportionnel au poids de sel dissous.

---

(1) *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 325, et t. VI, p. 6.

(2) DITTE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVIII, p. 320; 1879.

Composition de la liqueur.			Conductibilité à 0° rapportée à celle de la dissolution normale d'acide azotique.	Accroissement de conductibilité à 0° rapporté à $1^{éq}$ de sel.
$AzO^5, HO + 0,140 HO$ (1) +	0	AzH^4O, AzO^5	0,06933	»
	0,01642		0,1832	6,94
	0,02503		0,2441	6,98
	0,03385		0,3068	7,01

Des expériences faites avec le même acide et les divers azotates alcalins étudiés par M. Ditte ont donné en moyenne les résultats suivants :

Nature du sel.	Équivalent.	Accroissement de conductibilité à 0° rapporté à $1^{éq}$ de sel.
AzH^4O, AzO^5	80	6,990
KO, AzO^5	101	6,924
RbO, AzO^5	147,36	7,035
TlO, AzO^5	266	6,871
Moyenne		6,955

Ces dissolutions obéissent donc à la loi des conductibilités moléculaires. Les composés qui existent dans la liqueur à cet état de dilution (au plus $\frac{1}{30}$ d'équivalent de sel par équivalent d'acide) correspondent à un même nombre de molécules électrolytiques par équivalent de sel alcalin. Je les comparerais volontiers à des hydrates (2).

L'azotate de soude ne se dissout qu'en très petite quantité dans l'acide azotique fumant *et ne forme pas avec lui de composé défini* (3). Ses dissolutions ne sont donc pas comparables à celles des autres azotates alcalins. Or ce sel, dont les dissolutions aqueuses sont anomales, est aussi anomal en dissolution nitrique, c'est-à-dire fournit des dissolutions un peu moins conductrices

(1) Dosé par la méthode alcalimétrique, en prenant pour terme de comparaison un acide sulfurique dosé par M. Joly.

(2) Ainsi, dans les dissolutions aqueuses très étendues, le sulfate de zinc, le sulfate de cuivre, etc., ont des conductibilités moléculaires identiques, malgré la différence de composition de leurs hydrates ($CuO, SO^3 + 5HO$; $ZnO, SO^3 + 7HO$).

(3) Ditte, *loc. cit.*

que les azotates précédents. Au lieu de 6,955, j'ai trouvé, pour l'accroissement de conductibilité rapporté à $1^{éq}$, 6,068. Il y a là une confirmation curieuse des vues que j'ai émises antérieurement sur la constitution des dissolutions anomales.

L'unité de conductibilité employée dans ce qui précède est celle de la dissolution normale d'acide azotique à $1^{éq}$ par litre (résistance spécifique à $0^{\circ} = 4^{ohms},59$). Pour comparer les conductibilités moléculaires des azotates en dissolution nitrique à celle des sels dissous dans l'eau, il suffit de savoir que l'acide employé a pour densité, à 0°, $D = 1,532$, c'est-à-dire contient par litre $23^{éq},804$ d'acide $AzO^5HO + 0,140HO$. Les conductibilités moléculaires des azotates alcalins, rapportées non plus à $1^{éq}$ de sel par équivalent d'acide, mais à $1^{éq}$ de sel par litre, ont donc pour valeur moyenne

$$\frac{6,955}{23,804}\frac{1}{4,59} = \frac{1}{15,73},$$

c'est-à-dire que la résistance moléculaire limite de ces azotates est de $15^{ohms},73$. Rappelons que la résistance spécifique de la dissolution normale de chlorure de potassium dans l'eau est de $15^{ohms},415$, et la résistance moléculaire limite des sels normaux en dissolution dans l'eau, $12^{ohms},332$. L'ordre de grandeur de ces résistances moléculaires est donc le même, malgré la diversité des dissolvants.

Ajoutons que la résistance moléculaire des azotates dissous dans l'acide azotique croît très rapidement quand on ajoute de petites quantités d'eau à l'acide. Dans l'acide exactement monohydraté, elle serait inférieure à $15^{ohms},72$ et peut-être même à la résistance moléculaire limite des dissolutions salines aqueuses.

2° *Conductibilité de l'acide azotique concentré.* — **1.** Nous venons de montrer que l'addition de très faibles quantités d'azotates alcalins à l'acide azotique fumant augmente la conductibilité de cet acide dans des proportions considérables. Ainsi il suffit de $0^{éq},01$ de sel par équivalent d'acide pour doubler la conductibilité de

$$AzO^5HO + 0,140HO.$$

L'addition d'eau à l'acide azotique fumant produit aussi, dès

l'abord, une augmentation de conductibilité presque proportionnelle à la quantité d'eau ajoutée; cette proportionnalité approchée se maintient même beaucoup plus loin qu'avec les azotates (jusque vers $AzO^5, 4HO$).

Dans le Tableau suivant, les conductibilités, mesurées à 0°, sont rapportées à celle de la dissolution normale d'acide azotique à 1éq par litre (résistance spécifique à 0°, 4ohms,59) :

	Excès d'eau.	Conductibilité à 0°.	
AzO^5HO +	0,152 HO	0,0737	Accroissement moyen pour HO, 0,456
	0,224	0,1026	
	0,350	0,1448	
	0,543	0,2209	
	0,905	0,3827	
	1,810	0,8107	
	2,055	1,038	
	2,634	1,287	
	2,957	1,492	
	3,434	1,566	Accroissement moyen pour HO, 0,147
	3,975	1,662	
	4,955	1,831	
	5,588	1,919	
	6,555	2,581	
	11,000	2,679	
	15,000	**2,709**	
	18,754	2,601	
	33,37	2,192	
	53,11	1,690	
	107,06 (1éq par litre) (1)	1,0000	

Si l'on compare les accroissements de conductibilité de l'acide fumant produits par les sels (6,955 par équivalent) et par l'eau (0,456 par équivalent), on voit que l'eau est moins active que les sels dans le rapport de 1 à 15,25. On trouverait un rapport encore plus faible, si l'on pouvait partir de l'acide azotique exactement monohydraté. N'est-on pas autorisé à conclure de là que l'électrolyte produit par les premières additions d'eau contient un nombre

(1) Pour les liqueurs plus étendues, voir p. 309 de ce volume.

assez considérable d'équivalents d'eau ([1]) par molécule électrolytique?

2. L'addition, en petite quantité, de déshydratants comme l'acide sulfurique concentré ou l'acide phosphorique anhydre accroît la conductibilité de l'acide azotique fumant, vraisemblablement par la formation de composés électrolytiques d'acides sulfurique ou phosphorique et d'acide azotique.

Il est donc très difficile de dire quelque chose de précis sur la conductibilité de AzO^5HO concentré et pur. Celui que l'on prépare à chaud dans des vases de verre, en présence d'azotates alcalins, ne peut manquer d'en dissoudre des traces ([2]) ou d'emprunter de la soude au verre, ce qui suffirait à altérer fortement sa conductibilité, alors même qu'il n'entraînerait pas d'eau en excès.

Si l'on compare les conductibilités des deux premiers acides hydratés du Tableau, préparés et dosés indépendamment l'un de l'autre ([3]), on trouve par extrapolation la valeur 0,0121 pour la conductibilité de AzO^5HO. C'est un maximum peut-être fort éloigné de la vérité (résistance spécifique minimum, $379^{\text{ohms}},3$); car, si l'on considère l'accroissement moyen de conductibilité dans toute la région de $AzO^5HO + 0,152HO$ à $AzO^5, 4HO$, on est conduit à attribuer à AzO^5HO une conductibilité nulle ([4]).

3. Peut-on admettre qu'à tous les états de dilution l'acide azotique contient un même électrolyte?

([1]) Cet électrolyte peut être un composé d'acides monohydraté et quadrihydraté, plus ou moins comparable aux combinaisons d'acide azotique et d'azotates métalliques et, comme elles, dissociable par l'eau. Par exemple, la formule

$$[n AzO^5HO + 5(AzO^5, 4HO)]$$

exigerait l'intervention de $15^{\text{éq}}$ d'eau pour produire la molécule électrolytique primitive.

([2]) L'acide azotique fumant du commerce conduit de 6 à 7 fois mieux que celui que j'ai préparé.

([3]) Paraissent parfaitement exempts d'acide sulfurique. Titrés par comparaison avec un acide sulfurique dosé par M. Joly.

([4]) M. F. Kohlrausch (*Pogg. Ann.*, t. CLIX, 1879) avait déjà annoncé que la conductibilité de AzO^5HO devait être très faible.

Si l'on veut identifier la molécule électrolytique de l'acide azotique concentré à celle des sels neutres en dissolution nitrique, on est conduit à admettre qu'elle contient au moins $15^{éq}$ d'eau *pour un nombre indéterminé, mais au moins égal à 1, d'équivalents d'acide azotique monohydraté*. La même identification, pour l'acide et les sels neutres en dissolution aqueuse très étendue, *exige qu'elle ne contienne à zéro que* $\frac{1}{3,748}$ *d'équivalent d'acide* pour un nombre indéterminé d'équivalents d'eau. Ces deux identifications sont incompatibles avec l'hypothèse de l'invariabilité de la molécule électrolytique d'acide azotique (¹).

L'étude de la polarisation d'électrodes de platine dans l'acide azotique, rapprochée de la mesure des conductibilités, semble déterminer trois phases bien distinctes dans l'électrolyse de l'acide azotique de diverses concentrations :

1° De AzO^5HO à $AzO^5, 4HO$ environ (*phase de création de l'électrolyte*). — Polarisation de $0^v,05$ à $0^v,2$. Accroissement moyen de conductibilité par addition de $HO = 0,456$. L'acide hypoazotique est le principal produit de l'électrolyse au pôle négatif.

2° De $AzO^5, 4HO$ environ, jusqu'au maximum ou un peu au delà (*phase de dissociation*). — Polarisation de $0^v,6$ à $0^v,9$. On recueille au pôle négatif des mélanges plus ou moins complexes dont l'acide azoteux est un élément.

3° Du maximum ou un peu au delà jusqu'aux dissolutions les plus étendues (*phase de dilution*). — Polarisation de $1^v,6$ à $1^v,8$. On ne recueille au pôle négatif que de l'hydrogène.

Ces phases correspondent aux divers modes d'action du bioxyde d'azote sur l'acide azotique, suivant la concentration de ce dernier.

(¹) L'acide azotique est 73 fois plus actif pour accroître la conductibilité d'un certain volume d'eau que l'eau pour accroître la conductibilité d'un même volume d'acide azotique. Au contraire, les azotates alcalins ont presque la même efficacité pour rendre conducteurs l'eau ou l'acide azotique.

SUR UNE PILE ÉTALON;

PAR M. GOUY.

I. — Définition et propriétés d'un élément au bioxyde de mercure.

1. Les propriétés oxydantes du bioxyde de mercure m'ont engagé à employer ce corps comme dépolarisant dans des éléments voltaïques. Les piles ainsi construites se sont montrées incapables de donner de forts courants, mais ont paru douées d'une constance remarquable, qui peut les rendre utiles comme étalons de force électromotrice et pour quelques autres applications, telles que la charge des électromètres ([1]).

La pile que nous allons étudier ici est formée de zinc amalgamé, sulfate de zinc en solution, mercure et bioxyde de mercure précipité. Un fil de platine isolé plonge dans le mercure et forme le pôle positif. La solution de sulfate de zinc peut être plus ou moins concentrée; j'ai presque toujours fait usage d'une solution à $\frac{1}{10}$, dont la densité est 1,06; c'est à de pareils éléments que se rapporte surtout ce qui va suivre.

2. A circuit ouvert, le zinc se recouvre en peu de jours d'une légère couche d'oxyde ou de sulfate basique, peut-être aux dépens de l'air dissous dans le liquide. Cette oxydation s'arrête bientôt si l'élément est clos, et continue très lentement dans le cas contraire; elle ne paraît pas avoir sensiblement augmenté dans des éléments bien fermés, construits depuis près de deux ans. Le bioxyde de mercure et la solution demeurent sans altération, en sorte qu'un pareil élément paraît devoir se conserver fort longtemps, à circuit ouvert. On sait d'ailleurs que le bioxyde de mercure est presque absolument insoluble ([2]). Avec des éléments ouverts, l'accès de l'air ne paraît pas avoir d'influence sur la force électromotrice; il en est à peu près de même de la concen-

---

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 16 mars 1887.

([2]) Bien que la lumière du jour ne m'ait pas paru produire d'altération bien marquée, je pense qu'il est préférable de conserver l'élément dans un étui fermé, et, tout au moins, d'éviter l'action des rayons solaires directs.

tration produite par l'évaporation, comme on le verra plus loin.

A circuit fermé, le zinc se recouvre d'un dépôt de sulfate basique, et le bioxyde est réduit, le mercure étant mis en liberté, comme on le reconnaît en formant le pôle positif avec une feuille d'or.

3. L'élément se polarise peu à peu à circuit fermé; cette polarisation est très lente quand le circuit comprend quelques milliers d'ohms. Nous ne donnerons pas ici de résultats numériques, qu'on trouvera plus loin, avec la description d'éléments à faible résistance, destinés aux mesures galvanométriques directes.

Dans les mesures faites par réduction à zéro, aucune polarisation n'est appréciable, en ne fermant le circuit, comme d'usage, que le temps nécessaire aux lectures.

Comme les éléments peuvent se trouver fermés sur eux-mêmes par accident, il convient en général de leur donner une résistance intérieure de 1000 ohms à 2000 ohms, ce qui est réalisé par le mode de construction décrit plus loin. Dans ces conditions, une fermeture, même de longue durée, ne met pas la pile hors de service; il suffit de l'agiter un peu et d'attendre un temps à peu près égal à la durée de la fermeture, pour qu'elle reprenne sa force électromotrice à moins de $\frac{1}{1000}$.

4. Ce qui précède se rapporte à la polarisation négative du mercure, qui diminue la force électromotrice. Par un courant inverse, on produit une polarisation positive qui se dissipe moins vite, du moins pour le dernier millième.

Cette polarisation positive est aussi toujours produite par l'agitation ou le transport ([1]); l'excès de force électromotrice tombe rapidement à $\frac{1}{1000}$, mais n'achève de disparaître le plus souvent qu'après plusieurs heures. Le même effet se produit, à un moindre degré, quand on déplace la pile sans précaution, en sorte que, en service courant, elle possède assez souvent un excès de force électromotrice d'environ $\frac{1}{1000}$.

([1]) Il s'agit ici des éléments ayant atteint leur état normal; dans les premiers jours, l'agitation produit un effet contraire.

Le moyen le plus court de revenir à la valeur normale consiste à fermer quelques instants l'élément sur lui-même, pour détruire la polarisation positive par une polarisation négative, qui se dissipe rapidement. Il convient donc, pour atteindre le plus haut degré de précision possible, de fermer l'élément sur lui-même, pendant quelques instants après l'avoir mis en place, et d'attendre ensuite une heure pour commencer les mesures, pendant lesquelles on ne touchera pas à la pile. Ces précautions sont d'ailleurs tout à fait inutiles si l'on se contente d'une approximation de $\frac{1}{500}$.

5. Aussitôt après sa construction, l'élément est trop faible de quelques millièmes. Avec du mercure pur, il prend sa valeur normale au bout de deux ou trois jours; ce délai peut être beaucoup plus long si le mercure n'a pas été purifié avec le soin nécessaire.

Il arrive parfois que la pile, après quelques jours, possède un excès de force électromotrice de $\frac{2}{1000}$ ou $\frac{3}{1000}$, ce qu'on doit attribuer à la présence de traces d'impuretés qui donnent une force électromotrice plus grande que le bioxyde de mercure. Ce défaut disparaît d'une manière définitive si on laisse quelques heures l'élément fermé sur lui-même, en l'agitant de temps à autre. Comme cette opération ne produit aucune variation permanente pour les éléments qui ont leur valeur normale, on peut la faire subir à tous les éléments nouvellement construits et même à plusieurs reprises, l'usure qui en résulte étant négligeable.

6. Sur une centaine d'éléments construits avec des produits d'origines diverses, mais conformes aux indications données plus loin, la moyenne partie diffère de la moyenne de moins de 0,0005; quelques-uns, de 0,0005 à 0,0008; un très petit nombre de 0,0008 à 0,0010. Deux ou trois éléments, par suite de quelque accident, ont donné de plus grandes différences. Si l'on rejette ces derniers comme anormaux, on peut compter, comme on le voit, sur une approximation de $\frac{1}{1000}$ (1).

---

(1) C'est à peu près le degré de concordance des éléments Latimer Clark, d'après une étude détaillée de lord Rayleigh (*Philosophical Transactions of the Royal Society of London,* 1884).

La variation d'un même élément est plus petite, et, si l'élément est laissé en repos, elle ne dépasse guère $\frac{1}{10000}$ d'un jour à l'autre, la correction de température étant faite. Bien que la force électromotrice ne soit pas connue, en valeur absolue, à ce degré d'approximation, cette constance peut être utile pour certaines expériences, par exemple pour mesurer les petites variations d'un courant.

7. La force électromotrice diminue quand la température s'élève. Cette variation très petite peut être aisément masquée par les effets thermo-électriques qui se produisent, lorsqu'on échauffe ou qu'on refroidit la pile, si sa température n'est pas uniforme.

Des mesures ont été faites avec une dizaine d'éléments, entre 10° et 30° environ. Ces mesures, comme les autres comparaisons, étaient faites par opposition, avec un galvanomètre Thomson et une résistance de 50000 ohms dans le circuit; la sensibilité du galvanomètre était réduite, au moyen de l'aimant directeur, de telle sorte que 1^{mm} de l'échelle représentait $\frac{1}{10000}$ de la force électromotrice de la pile. Elles ont donné pour 1°, des variations relatives comprises entre 0,00012 et 0,00016, soit en moyenne 0,00014. D'après ce chiffre et la valeur de la force électromotrice donnée plus loin, nous admettrons que *la force électromotrice diminue de* $0^{volt},0002$ *pour une élévation de température de* 1°.

Cette variation est sensiblement la même que celle du Daniell, et cinq ou six fois plus petite que celle de l'élément Latimer Clark; elle est assez petite pour qu'on puisse souvent la négliger.

8. La force électromotrice a été mesurée par la méthode qui consiste à opposer la pile aux deux extrémités d'une résistance traversée par un courant d'intensité connue. On mesurait au galvanomètre Thomson la différence très petite entre la force électromotrice E et la chute de potentiel V aux deux extrémités de la résistance. En désignant par ρ la valeur de la résistance à la température moyenne de l'expérience, par I l'intensité moyenne du courant, et par Δ la valeur moyenne de E — V, mesurée en fraction de E, on a

$$E = \frac{I\rho}{1-\Delta}.$$

L'élément employé était comparé à 12 éléments pris comme types, et les mesures rapportées à leur valeur moyenne.

Les expériences étaient rendues beaucoup plus aisées par l'emploi d'un courant d'une constance presque absolue, obtenu au moyen d'un régulateur de construction nouvelle (1). L'intensité du courant était mesurée par l'électrolyse de l'azotate d'argent, en adoptant le chiffre de $1^{mg},118$ pour 1 coulomb. Le dispositif adopté était celui de Poggendorff; le dépôt était fait à la surface intérieure d'une capsule de platine de 10^{cm} de diamètre, l'anode étant un lingot d'argent enveloppé de papier-filtre, avec des solutions de 20 à 35 pour 100.

Les résistances étaient faites de fil de maillechort nu, enroulé sur un cadre isolant à jour et plongé dans un vase plein de pétrole, placé lui-même dans un grand vase plein d'eau. Un thermomètre placé contre le fil et vers le milieu de la hauteur donnait la température à $0°,1$ près. Ces résistances étaient mesurées au moyen d'un ohm étalon construit par M. Carpentier et récemment vérifié dans ses ateliers.

Le Tableau suivant donne la force électromotrice mesurée E_θ, relative à la température ambiante θ, et la valeur E_{12} réduite à $12°$; T désigne la durée de l'expérience. Les quatre premières mesures ont été faites avec une résistance de 3 ohms et un courant de $0^{amp},463$; les suivantes avec 1 ohm et $1^{amp},388$.

	T.	θ.	E_θ.	E_{12}.
	s	o		
1...........	6135	21,0	1,3882	1,3900
2...........	7176	21,0	1,3879	1,3897
3...........	6778	21,0	1,3881	1,3899
4...........	5299	23,0	1,3875	1,3897
5...........	1999	23,0	1,3875	1,3897
6...........	2345	25,0	1,3866	1,3892
7...........	1565	23,0	1,3881	1,3903
8...........	2447	23,0	1,3882	1,3904
9...........	2225	22,0	1,3886	1,3906
Moyenne..		22,4	1,3879	1,3899

D'après ces mesures concordantes, la force électromotrice est,

(1) *Voir* page 479 de ce Volume.

en volts légaux, à la température θ,

$$E_\theta = 1,390 - 0,0002(\theta - 12).$$

9. Ce qui précède est relatif à une solution contenant $\frac{1}{10}$ de son poids de sulfate de zinc cristallisé. La force électromotrice est presque indépendante de la richesse de la solution, dès que celle-ci n'est pas très étendue. Des mesures ont été faites à la température moyenne de 22°, avec des concentrations diverses; voici les nombres lus sur la courbe d'interpolation :

Richesse.	Densité.	Variation de E.	
0	1	volt —0,2	(variable).
0,01	1,007	—0,0085	»
0,02	1,013	—0,0057	»
0,04	1,025	—0,0030	
0,06	1,035	—0,0015	
0,08	1,047	—0,0005	
0,10	0,059	0	(élément normal).
0,15	0,091	+0,0013	
0,20	1,124	+0,0020	
0,30	1,193	+0,0022	
0,40	1,271	+0,0020	

D'après ces résultats, la force électromotrice augmente un peu avec la concentration; la variation est assez petite pour que l'erreur possible sur le titre de la solution soit tout à fait négligeable (1).

II. — Construction des éléments.

10. Si la pile est destinée à une longue durée, il convient de prendre quelques précautions pour éviter l'évaporation, et le contact du mercure et du zinc. On peut employer un flacon à deux tubulures; l'une d'elles laisse passer un petit cylindre de zinc, qui est protégé par un tube de verre plus large, fermé à sa partie inférieure et percé d'un trou latéral de $0^{mm},5$ de diamètre; l'élé-

(1) On doit rapprocher ce fait de la faible valeur de la variation avec la température; tous deux paraissent dus à ce que le sulfate de zinc n'intervient que pour une part minime (formation du sulfate basique), dans la réaction électrolytique.

ment peut ainsi être agité et renversé sans avaries. Le mercure forme au fond du vase une couche de 1^{cm} environ, dans laquelle plonge l'extrémité du fil de platine, scellée dans un tube de verre fixé à l'autre tubulure; cette extrémité peut être façonnée en hélice ou en spirale pour mieux assurer le contact. Au-dessus, le bioxyde forme une couche de quelques millimètres. Le flacon est rempli de la solution de sulfate de zinc à $\frac{1}{10}$, et les tubulures soigneusement fermées au moyen de mastic ou de bouchons de caoutchouc paraffinés.

11. Ces éléments possèdent une résistance de 1000 à 2000 ohms qui importe peu pour les méthodes de réduction à zéro, mais qui est trop grande pour les mesures faites par la méthode galvanométrique directe. Ces mesures se font en effet le plus souvent avec le galvanomètre Deprez d'Arsonval et une résistance de 5000 à 10000 ohms. On peut construire des éléments à faible résistance en supprimant le tube de verre qui entoure le zinc, et protégeant celui-ci par une enveloppe de toile; on emploie aussi une solution plus concentrée, par exemple une solution saturée étendue de son volume d'eau. L'élément possède alors une résistance de 10 à 20 ohms, qu'on peut négliger devant celle du reste du circuit (¹).

Voici des mesures faites avec un de ces éléments, de 6^{cm} de diamètre; E désigne la différence de potentiel des deux pôles à circuit ouvert, V cette différence, la pile étant fermée depuis $\frac{1}{2}$ minute sur une résistance extérieure R. Les valeurs calculées correspondent à une résistance intérieure de 12 ohms :

R.	E — V trouvé.	E — V calculé.
ohms	v	v
10000	0,0022	0,0017
5000	0,0042	0,0033
2000	0,0090	0,0083
1000	0,0162	0,0167

(¹) Ces éléments à solution concentrée m'ont paru moins réguliers et plus exposés à s'altérer que les éléments à $\frac{1}{10}$; les variations sont d'ailleurs trop petites pour être sensibles dans les mesures dont il s'agit, où l'on ne peut guère répondre de $\frac{1}{500}$.

D'autres mesures ont été faites avec le même élément, fermé sur 1000 ohms, depuis un temps T :

T.	E — V.
m	v
0,5	0,0160
2	0,0162
5	0,0164
10	0,0194
15	0,0256

La polarisation est insensible, au degré d'approximation cherché, si l'on ne laisse pas le circuit fermé inutilement; elle se dissipe d'ailleurs très vite en agitant la pile ([1]).

12. Pour la charge des électromètres, on peut réduire beaucoup les dimensions et supprimer le mercure; le pôle positif est alors formé d'un bout de fil de platine, scellé à la partie inférieure d'un petit tube de verre, long de 4^{cm}, qui constitue l'élément. A sa partie supérieure est mastiqué un fil de zinc, recourbé en crochet, par lequel l'élément est suspendu à une boucle formée par le fil de platine du précédent. Les éléments forment ainsi des séries verticales de dix ou quinze, placées chacune dans un gros tube de verre. Des éléments de ce genre, construits et employés depuis plus d'un an, ne paraissent pas avoir subi d'altération, et diffèrent très peu des éléments au mercure ([2]).

13. Un assez grand nombre d'essais ont été faits sur la préparation des substances qui entrent dans la pile; je vais indiquer les procédés qui m'ont paru les plus simples et les plus sûrs.

Mercure. — Du mercure neuf, en couche mince dans un cris-

([1]) Les éléments peuvent être fermés en court circuit sans être mis hors de service; en effet, au bout de quelques minutes, ils ne débitent guère que $0^{a},005$.

([2]) C'est ainsi qu'a été construite une pile de 1000 éléments, valeur 1400 volts, employée dans un travail précédent (*voir* page 97 de ce Volume). Cette pile se polarise aisément, mais donne pourtant des séries d'étincelles, dans l'air, à une distance appréciable. Toutefois ce mode de construction ne donne pas toujours des contacts suffisants entre le platine et le zinc; il serait préférable de terminer celui-ci par un petit fil de platine soudé, qu'on assujettirait avec le pôle positif de l'élément précédent.

tallisoir, est laissé pendant huit jours au contact de l'acide azotique étendu, puis lavé à grande eau, séché et filtré jusqu'à ce que sa surface soit parfaitement nette. Le mercure redistillé ne m'a pas paru donner de résultats différents, après la purification par l'acide azotique, qui est presque toujours nécessaire.

Zinc. — On trouve dans le commerce, en baguettes de dimensions convenables, du *zinc distillé pur* et du *zinc chimiquement pur* provenant de la réduction de l'oxyde. Ces deux variétés conviennent également, et je n'ai pas remarqué de différence entre les diverses provenances. Il est bon de s'assurer que le métal s'attaque difficilement dans l'acide sulfurique étendu, et s'y dissout sans résidu. Le zinc peut être employé tel quel, mais il est préférable de l'amalgamer; il doit être ensuite lavé avec soin pour enlever toute trace d'acide.

Sulfate de zinc. — Le sel pur du commerce contient quelquefois des traces d'acide libre, de chlore, et de métaux précipitables par le zinc, qui peuvent altérer la force électromotrice. Pour le purifier rapidement, on peut faire bouillir une heure la solution concentrée avec quelques millièmes de son poids d'oxyde d'argent : il se forme du sulfate d'argent, du sulfate basique de zinc, un peu soluble à chaud, qui sature l'acide libre, et du chlorure d'argent. Le liquide refroidi est filtré et laissé vingt-quatre heures au contact de feuilles de zinc, qui précipitent l'argent et les traces de quelques autres métaux; il ne reste qu'à filtrer la solution et à l'étendre à la densité 1,06.

Bioxyde de mercure. — Le bioxyde précipité, préparé par divers procédés, donne des résultats à peu près identiques; néanmoins la méthode suivante me paraît préférable : elle consiste à précipiter le sulfate mercurique en solution acide par un grand excès de carbonate de soude, vers la température de 40°. Dans ces conditions, le carbonate de mercure qui se forme d'abord se décompose presque aussitôt, en donnant du bioxyde pur.

A 4 parties d'eau on ajoute 1 partie d'acide sulfurique pur, et dans ce mélange on dissout à saturation le sulfate basique jaune $3HgO, SO^3$, préparé en faisant bouillir deux ou trois fois avec de l'eau le *bisulfate de mercure* du commerce; la solution est

filtrée (¹). D'autre part, on fait dissoudre, en chauffant un peu, du carbonate de soude cristallisé, pur et exempt de chlore, dans la moitié de son poids d'eau. Le liquide étant chauffé à 40° environ, on y verse la solution mercurique, à raison de 1^{lit} pour 1200^{gr} de carbonate de soude cristallisé. Le mélange s'étant un peu refroidi, on le réchauffe quelques instants à 40° pour terminer la réaction, en agitant, jusqu'à ce que le précipité ait pris une belle nuance orangé. Le bioxyde est ensuite lavé à froid, en terminant avec la solution de sulfate de zinc au titre voulu. Les quantités indiquées donnent environ 200^{gr} de bioxyde, qui suffisent pour une centaine d'éléments.

Le bioxyde ainsi préparé est pur, et en grains assez gros pour que le mercure ne se divise pas dans la pile par l'agitation, ce qui est préférable, surtout pour les éléments à faible résistance. La préparation par le bichlorure et la potasse, usitée dans les laboratoires, donne aussi de bons résultats, mais le produit retient toujours un peu de chlore (²).

NOTE SUR LA THÉORIE DE L'ÉTHÉRIFICATION;

PAR M. L. HOULLEVIGUE.

Tous les chimistes connaissent le remarquable travail de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles (³) sur les lois de l'éthérification. A la suite des recherches expérimentales qui constituent ce Mémoire, M. Berthelot cherche à rendre compte théoriquement

---

(¹) Ce mode opératoire n'a d'autre but que de purifier le produit du commerce; si l'on avait du sulfate mercurique pur, on pourrait le dissoudre directement, en diminuant de moitié la proportion d'acide sulfurique. Inutile de dire que dans toutes ces opérations on doit faire usage d'eau distillée.

(²) Au début de ce travail, j'ai fait usage aussi de sels basiques de bioxyde de mercure, tels que le sulfate $3HgO, SO^3$, et les carbonates $3HgO, CO^2$ et $4HgO, CO^2$. Ces sels se comportent à très peu près comme le bioxyde, mais donnent peut-être des résultats un peu moins réguliers. D'autres essais, en vue de remplacer le sulfate de zinc par d'autres sels, n'ont pas donné jusqu'ici de résultats bien satisfaisants.

(³) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXVI et LXVII.

des phénomènes révélés par l'expérience. Supposant que la quantité d'éther produite à chaque instant est proportionnelle au *produit* des masses actives en présence, il trouve que l'éthérification se représente en fonction du temps par une courbe hyperbolique. Les résultats du calcul et ceux de l'expérience offrent d'ailleurs une remarquable concordance.

On peut se demander néanmoins si d'autres hypothèses ne conduiraient pas à une interprétation aussi avantageuse des phénomènes. Parmi ces hypothèses, il en est une qui m'a paru mériter l'épreuve de l'expérience. Elle consiste à supposer que l'action de l'acide sur l'alcool comporte en réalité deux actions contraires :

1° La formation de l'éther, qui se fait proportionnellement à la quantité de matière non éthérifiée ;

2° La décomposition de l'éther, qui se fait en proportion de la quantité d'éther déjà formé.

Supposons, pour plus de simplicité, que le poids 1 soit constitué du mélange, en proportions équivalentes, d'alcool et d'acide, et qu'au bout du temps t, ces éléments ayant réagi, il y ait une quantité x d'éther formé. Si t augmente de dt, l'augmentation dx de x est, d'après les hypothèses,

$$dx = k(1-x)\,dt - k'x\,dt$$

ou bien

$$dx = (a - bx)\,dt,$$

a et b représentant deux constantes. En intégrant et déterminant la constante d'intégration par la condition que la quantité d'éther formé soit nulle pour $t = 0$, on trouve

$$bt = \mathrm{L}\frac{a}{a - bx}.$$

La courbe qui représente cette équation satisfait aux conditions générales du problème ; elle présente une asymptote pour $x = \frac{a}{b}$, ce qui correspond à une limite dans l'éthérification. Reste à savoir si elle peut représenter avec précision les résultats de l'expérience.

Les deux coefficients a et b s'obtiendront au moyen de deux données expérimentales, autant que pour déterminer la courbe hyperbolique. La détermination de ces coefficients donne naissance à des calculs un peu compliqués, dont je me bornerai à enregistrer les résultats :

1° *Acide acétique et alcool à équivalents égaux, entre* 6° *et* 9°. — Je me sers des données du Tableau II :

$$t_1 = 20, \qquad x_1 = 0,177,$$
$$t_2 = 95, \qquad x_2 = 0,415;$$

on trouve, pour les valeurs de a et de b,

$$a = 0,0108, \qquad b = 0,0206.$$

Inscrivons dans un même Tableau les résultats donnés par l'expérience, par la formule hyperbolique et la formule logarithmique :

Durée de l'expérience en jours.	Proportions d'éther formé données par l'expérience.	par la courbe hyperbolique.	par la courbe logarithmique.	Différences pour la courbe hyperbolique.	logarithmique.
1	0,0135	0,0195	0,0106	+0,0060	−0,0029
2	0,0270	»	0,0200	»	−0,0070
4	0,058	0,0435	0,0414	−0,015	−0,017
8	0,109	0,0825	0,0795	−0,027	−0,030
20	0,177	0,175	0,177	−0,002	0,000
34	0,243	0,252	0,263	+0,009	+0,020
49	0,315	0,315	0,331	0,000	+0,016
72	0,390	0,390	0,405	0,000	+0,015
95	0,450	0,450	0,450	0,000	0,000

2° *Acide acétique et alcool à équivalents égaux, à* 100°. — Employant pour la détermination des constantes les données du Tableau XVIII :

$$t_1 = 15^{h}, \qquad x_1 = 0,712,$$
$$t_2 = 83^{h}, \qquad x_2 = 0,909,$$

on trouve

$$a = 0,093, \qquad b = 0,102.$$

Durée de l'expérience en heures.	Proportions d'éther formé données par l'expérience.	par la courbe hyperbolique.	par la courbe logarithmique.	Différences pour la courbe hyperbolique.	logarithmique.
4.....	0,387	0,405	0,305	+0,018	—0,082
5.....	0,466	0,459	0,381	—0,007	—0,085
9.....	0,628	0,604	0,546	—0,024	—0,082
15.....	0,712	0,717	0,712	+0,005	0,000
32.....	0,836	0,844	0,874	+0,008	+0,038
60.....	0,886	0,910	0,907	+0,024	+0,021
83.....	0,909	0,935	0,909	+0,026	0,000
150.....	0,978	0,962	0,909	—0,016	—0,069

Il serait certainement possible d'obtenir des courbes logarithmiques plus concordantes avec l'expérience par un choix autre des valeurs de *a* et de *b*. Il m'a semblé néanmoins que ces deux séries de déterminations étaient suffisantes ; elles montrent en effet que, bien que la courbe logarithmique représente d'une façon générale le phénomène de l'éthérification et soit défendable au point de vue théorique, elle ne peut pas entrer en concurrence avec la courbe hyperbolique pour la précision de sa concordance avec l'expérience, surtout quand l'éthérification a lieu à haute température.

AMERICAN JOURNAL OF SCIENCE AND ARTS; 1887.

Tomes XXXIII et XXXIV.

C. BARUS et V. STROUHAL. — La viscosité de l'acier et ses relations avec la trempe; vol. XXXIII, p. 20.

Dans ce Mémoire, les auteurs donnent les conclusions de leurs différents travaux, que nous avons analysés précédemment ([1]); ils appellent l'attention sur l'importance des changements physiques que subit l'acier quand on le recuit à des températures comprises entre 500° et 1000°. C'est précisément dans cet intervalle que se produisent les phénomènes suivants : soudaine augmentation de volume découverte par Gore; variation des propriétés

([1]) *Journal de Physique*, t. VI, 1887; p. 442.

thermo-électriques découverte par Tait, variation de la résistance électrique; disparition soudaine des propriétés magnétiques (Gore et Barus); passage du carbone de l'état libre à l'état de combinaison; température critique de cémentation (Jean); apparition soudaine de la dureté dans l'acier trempé (Chernoff et Barus); maximum de densité (Fromme); minimum de résistance (Chwolson); maximum unique d'aimantation et maximum probable de viscosité (Barus et Strouhal).

Ils se proposent de rechercher ultérieurement les relations qui peuvent exister entre ces différents phénomènes.

H.-A. ROWLAND. — Forme simple et commode de pile à eau; vol. XXXIII, p. 147.

Les lames zinc-cuivre, en forme d'U, comme d'ordinaire, sont d'abord chauffées et appliquées par la soudure sur une lame épaisse de verre enduite de gomme laque, de façon que le zinc d'un élément soit seulement à $1^{mm},5$ environ de distance du cuivre de l'élément suivant, puis on consolide le tout en y coulant un peu d'arcanson (mélange de cire et de résine). Pour se servir de la pile, il suffit de plonger l'extrémité de toutes les lames dans une cuve pleine d'eau, puis de les relever et de suspendre la plaque de terre sous laquelle sont collées les lames. Il reste entre les lames cuivre et zinc placées vis-à-vis, à $1^{mm},5$ de distance, une goutte d'eau qui met au moins une heure à s'évaporer. On a ainsi, sans employer aucun vase, une pile parfaitement isolée et sous des dimensions très restreintes, puisqu'une lame de verre carrée de 25^{cm} de côté peut facilement porter 800 éléments.

M. CAREY LEA. — Chlorures, bromures et iodures d'argent rouges et pourpres; vol. XXXIII, p. 349.

Identité des photosels d'argent avec la substance qui constitue les images photographiques latentes; vol. XXXIII, p. 480.

Transport d'images; vol. XXXIV, p. 33.

Combinaison du chlorure d'argent avec d'autres chlorures métalliques; vol. XXXIV, p. 384.

Dans cette série de Mémoires, l'auteur établit les faits suivants :

1° Le chlore, le brome et l'iode peuvent former, avec l'argent,

des composés qui possèdent des couleurs très variées et très belles : fleur de pêcher, rose, pourpre et noir. Ces composés possèdent une grande stabilité, excepté sous l'influence de la lumière; on peut les obtenir par des procédés purement chimiques et dans l'absence complète de la lumière.

2° Parmi tous ces composés, le chlorure d'argent rouge montre une certaine tendance à la reproduction des couleurs; il paraît probable que c'est lui qui formait les couches excessivement minces obtenues par Becquerel, Niepce de Saint-Victor, Poitevin et d'autres, dans leurs expériences sur l'héliochromie.

3° Ces composés produits par des procédés purement chimiques constituent la substance de l'image photographique latente ou invisible; cette substance peut ainsi être obtenue dans le laboratoire, sans l'aide de la lumière et en toute quantité. Ces composés constituent aussi une partie du produit visible résultant de l'action de la lumière sur les sels haloïdes d'argent.

4° Ces composés résultent d'une combinaison du sel normal d'argent avec un sous-sel; dans cette combinaison, le sous-sel perd sa faible résistance aux réactifs et acquiert une grande stabilité.

5° Enfin, le chlorure d'argent peut de même se combiner avec de très petites quantités d'autres chlorures métalliques; ces combinaisons sont extrêmement résistantes, surtout celle avec le perchlorure de fer, et elles sont beaucoup moins sensibles à la lumière que le chlorure d'argent absolument pur.

C. BARUS. — La viscosité de l'acier et ses relations avec la température; vol. XXXIV, p. 1.

Effet de l'aimantation sur la viscosité et la rigidité du fer et de l'acier; vol. XXXIV, p. 175.

La viscosité décroît avec la température beaucoup plus rapidement dans l'acier trempé dur que dans l'acier doux; pour un même degré de dureté, la viscosité augmente avec la température suivant une loi beaucoup plus rapide que la proportionnalité à la température.

L'aimantation produit, dans le carbure de fer, un accroissement de rigidité qui augmente avec l'intensité du champ magné-

tique; cet accroissement de rigidité est beaucoup plus marqué dans le fer doux que dans l'acier trempé dur; il se manifeste surtout quand on recuit l'acier à des températures plus hautes que celles qui produisent les variations soit de la viscosité, soit des propriétés thermo-électriques et galvaniques.

J. TROWBRIDGE et C. HUTCHINS. — Sur la présence de l'oxygène dans le Soleil; vol. XXXIV, p. 263.

On se souvient que H. Draper avait cru pouvoir conclure la présence de l'oxygène dans le soleil de la coïncidence des raies brillantes du spectre de l'étincelle électrique jaillissant dans l'air avec des espaces également brillants dans le spectre solaire. En photographiant l'un au-dessus de l'autre ces deux spectres, mais en employant un appareil beaucoup plus puissant (réseau concave de Rowland), MM. Trowbridge et Hutchins ont vu s'évanouir complètement les coïncidences signalées par H. Draper. Là où ce dernier n'avait vu dans les spectres que des bandes brillantes. MM. Trowbridge et Hutchins ont obtenu en réalité sur leurs photographies un fond brillant sillonné de nombreuses lignes obscures de divers degrés d'intensité, et toute relation apparente entre les deux spectres disparaît. Il ne leur semble donc pas qu'on puisse affirmer la présence de l'oxygène dans le Soleil, comme l'avait fait H. Draper.

J. TROWBRIDGE et C.-C. HUTCHINS. — Existence du carbone dans le Soleil; vol. XXXIV, p. 345.

En photographiant l'un au-dessus de l'autre, sur la même plaque, au moyen d'un réseau concave de Rowland, le spectre solaire et celui qu'on produit dans l'air au moyen d'un arc électrique jaillissant entre deux pointes de charbon, les auteurs ont obtenu des coïncidences remarquables. Par exemple, dans la première cannelure du spectre du carbone située vers la longueur d'onde 3884, plus de 28 des espaces compris entre les lignes brillantes de la cannelure coïncident exactement avec des lignes obscures du spectre du Soleil. Quand on considère que la disposition progressive de ces lignes est exactement la même dans les

deux spectres, on ne peut considérer cette coïncidence comme le résultat du hasard. On obtient des coïncidences non moins remarquables dans la région voisine de la raie H.

Les auteurs expliquent ensuite comment des causes diverses et notamment la superposition de spectres de différents corps, peuvent masquer les coïncidences dans certaines régions du spectre, en les laissant apparaître dans d'autres. Ils concluent de leur travail que le carbone existe dans le Soleil et que, dans la partie de l'atmosphère solaire où se produit le renversement des raies observées dans le spectre, la température doit être voisine de celle de l'arc voltaïque.

E.-L. NICHOLS et W.-S. FRANKLIN. — Destruction de la passivité du fer dans l'acide nitrique par l'aimantation; vol. XXXIV, p. 419.

En chauffant progressivement du fer passif dans de l'acide nitrique, on observe qu'à une certaine température, dite *température de transition*, la passivité cesse; cette température de transition dépend par exemple du degré de dilution de l'acide; de 89°,5 pour un acide de densité 1,368, elle tombe à 23°,0 pour un acide de densité 1,130. Si l'on place le fer dans un champ magnétique puissant entre les deux pôles d'un fort électro-aimant, la température de transition s'abaisse; l'intensité du champ magnétique nécessaire pour produire la transition augmente rapidement avec le degré de concentration de l'acide.

C.-C. HUTCHINS. — Nouvel instrument pour la mesure de la chaleur rayonnante; vol. XXXIV, p. 466.

La pile thermo-électrique ordinaire est remplacée par la disposition suivante :

On soude, par une de leurs extrémités, un morceau de ressort de montre et un morceau de fil de cuivre aplati, puis on travaille le tout de manière à en faire un ruban de 1^{mm} de large, 25^{mm} de long et $0^{mm},03$ d'épaisseur. Les deux extrémités du ruban sont soudées à deux conducteurs de cuivre. Le tout est placé dans un tube dont l'ouverture est munie d'un diaphragme variable; le ruban fer-cuivre est en face de l'ouverture, au foyer d'un petit miroir concave argenté qui renvoie sur la soudure les rayons inci-

dents. La faible masse de l'appareil lui permet de s'échauffer beaucoup plus que la pile thermo-électrique ordinaire et, en même temps, de revenir plus vite au zéro; on a donc plus de rapidité dans les indications en même temps qu'une grande sensibilité, bien qu'il n'y ait qu'un seul couple thermo-électrique. L'appareil est assez sensible pour qu'avec une ouverture de diaphragme de 8^{mm} on obtienne au galvanomètre une déviation de 30 divisions quand on approche la main à 30^{cm} de l'ouverture. A 2^{m} une allumette enflammée fait faire un tour entier à l'aiguille du galvanomètre.

ALFRED ANGOT.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Annales de Chimie et de Physique.

6e série, t. XIV; août 1888.

J.-L. SORET. — *Sur la polarisation atmosphérique*, p. 503.

A. CROVA. — *Étude de l'intensité calorifique de la radiation solaire au moyen de l'actinomètre enregistreur*, p. 514.

T. XV; septembre 1888.

DESLANDRES. — *Spectres de bandes ultra-violets des métalloïdes avec une faible dispersion*, p. 5.

Philosophical Magazine.

5e série, t. XXVI; août 1888.

J. VAN T'HOFF. — *La fonction de la pression osmotique; Analogie avec les dissolutions et les gaz*, p. 81.

H.-A. ROWLAND et L. BELL. — *Explication de l'action d'un aimant sur l'action chimique*, p. 105.

CH. TOMLINSON. — *Quelques effets du tonnerre*, p. 114.

T.-E. THORPE et A.-W. RUCKER. — *Note sur quelques additions au magnétomètre de Kew*, p. 122.

W.-W. HALDANE GEE et H. HOLDEN. — *Expériences sur l'électrolyse.* DEUXIÈME PARTIE. *Conductibilité non réciproque*, p. 126.

J.-T. BOTTOMLEY. — *Thermomètre à air pratique, à volume constant*, p. 149.

S.-P. THOMPSON. — *Note sur les transformateurs à courant continu*, p. 157.

W.-F. MAGIE. — *Angle de contact des solides et des liquides*, p. 162.

C. BARUS. — *Théorie de la viscosité des solides de Maxwell; sa vérification physique*, p. 183.

O.-J. LODGE. — *Théorie des paratonnerres*, p. 217.

Septembre 1888.

LORD RAYLEIGH. — *Réflexion de la lumière sur un plan de clivage*, p. 241.

LORD RAYLEIGH. — *Sur un phénomène remarquable de réflexion cristalline décrit par M. Stokes*, p. 256.

J. JOLY. — *Balance hydrostatique*, p. 266.

J. BORGMAN. — *Influence de la lumière sur la décharge électrique*, p. 272.

J.-A. EWING. — *Influence d'un plan de section transversale sur la perméabilité magnétique d'une barre de fer*, p. 274.

LIVEING et DEWAR. — *Spectre d'absorption lumineux et ultra-violet de grandes masses d'oxygène*, p. 286.

E.-H. COOK. — *Sur l'existence d'un mouvement ondulatoire accompagnant l'étincelle électrique*, p. 291.

W. SUTHERLAND. — *Nouveau calcul de certaines chaleurs spécifiques à haute température, et de la chaleur spécifique de l'eau*, p. 298.

Octobre 1888.

J. KERR. — *Expériences sur l'action biréfringente du verre comprimé*, p. 321.

J. TROWBRIDGE et W.-C. SABINE. — *Longueurs d'onde des spectres métalliques dans l'ultra-violet*, p. 342.

J. PARKER. — *Phénomènes thermo-électriques*, p. 353.

O. HEAVISIDE. — *Ondes électromagnétiques. Vibrations forcées des systèmes électromagnétiques*, p. 360.

J. THOMSON. — *Sur le flux et le reflux de l'eau dans les canaux ouverts et dans les tuyaux*, p. 382.

E. WILSON. — *Sur la loi de la dispersion.*

TABLE DES MATIÈRES.

NOVEMBRE 1888.

14199 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

JOURNAL DE PHYSIQUE

THÉORIQUE ET APPLIQUÉE,

FONDÉ

PAR J.-CH. D'ALMEIDA

ET PUBLIÉ PAR

MM. E. BOUTY, A. CORNU, E. MASCART, A. POTIER,

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALLUARD, ANDRÉ, ANGOT, BAILLAUD, H. BECQUEREL, BENOIT, BERTHELOT, BERTRAND, BICHAT, BLONDLOT, BOURBOUZE, BOUTAN, BRANLY, BRILLOUIN, BRISSE, CAILLETET, CASPARI, CHAUTARD, CROVA, DAGUENET, DAMIEN, DECHARME, DEPREZ, DUFET, DUHEM, DUTER, ÉLIE, FERNET, FOUSSEREAU, GARIEL, GERNEZ, GOUY, GRÉHANT, GUÉBHARD, GRIPON, JOUBERT, KROUCHKOLL, LEDUC, LEMOINE, LESPIAULT, LIPPMANN, J. MACÉ DE LÉPINAY, MALLARD, MAREY, MARIÉ-DAVY, MAURAT, MERCADIER, MOUTIER, NEYRENEUF, PELLAT, RAYET, RESAL, RIVIÈRE, DE ROMILLY, SARRAU, SEBERT, VIOLLE, WOLF.

DEUXIÈME SÉRIE.

TOME VII. — DÉCEMBRE 1888.

PARIS,

AU BUREAU DU JOURNAL DE PHYSIQUE,

10, RUE D'ULM, 10.

Par application de la loi du 7 avril 1879, tous les bureaux de poste de France, d'Algérie, de Belgique, de Danemark, de Hollande, d'Italie, de Norvège, de Portugal, de Suède et de Suisse sont autorisés à recevoir les abonnements. Nos lecteurs n'ont qu'à verser la somme de 15 francs au nom de M. Ch. Brisse, *Administrateur du Journal*, rue de Bécon, n° 55, à Courbevoie (Seine); ils n'ont ni lettre ni mandat à envoyer, ni aucuns frais supplémentaires.

Toutes les réclamations doivent être adressées à M. **Brisse**, 55, rue de Bécon, à Courbevoie (Seine).

Le *Journal de Physique théorique et appliquée* paraît chaque mois et forme par an un volume grand in-8 de 36 feuilles, avec figures dans le texte. Les dix-sept premiers volumes, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887, 1888 se vendent séparément .... 15 fr.

Les abonnements sont annuels et partent de janvier.

Prix pour un an (12 numeros) :

Paris et pays faisant partie de l'Union postale .... 15 fr.
Autres pays 17

On s'abonne dans tous les bureaux de poste, au nom de M. Ch. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

Tout ce qui concerne la rédaction doit être adressé à M. Bouty, rue du Val-de-Grâce, 9.

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé à M. Brisse, rue de Bécon, 55, à Courbevoie (Seine).

SUR LA DÉCOMPOSITION DES HYPOSULFITES PAR LES ACIDES;

PAR M. G. FOUSSEREAU.

Dans une série de recherches précédentes ([1]), j'ai appliqué la mesure des résistances électriques à l'étude de diverses réactions chimiques lentes, donnant lieu à des phénomènes réversibles. Une autre classe nombreuse de phénomènes lents est constituée par des réactions qui s'effectuent toujours dans le même sens, mais dont la production peut être suspendue, provoquée ou accélérée par certaines circonstances qu'il est intéressant de déterminer.

Quand on verse un acide dans une dissolution assez concentrée d'un hyposulfite, on sait que la liqueur se trouble au bout de quelques instants. Le radical acide des hyposulfites se dédouble en acide sulfureux et soufre laiteux qui se dépose peu à peu. Toutefois, si l'on répète cette expérience en opérant sur des dissolutions de concentrations décroissantes, le trouble est de plus en plus lent à apparaître, ne se manifeste plus bientôt que par une nuance bleuâtre et opaline de la liqueur, et finit même par devenir insensible au delà d'une certaine dilution. Le phénomène chimique se produit-il spontanément et avec une lenteur croissante dans ces cas extrêmes, ou l'acide hyposulfureux se conserve-t-il intact dans la liqueur, jusqu'au moment indéterminé où quelque circonstance accessoire provoque en un point de la masse le commencement de la réaction?

J'ai entrepris, pour résoudre cette question, une série d'expériences sur des mélanges d'acide chlorhydrique et d'hyposulfite de soude en proportions équivalentes et à des degrés de dilution divers. Les dispositions expérimentales employées ont été exposées déjà dans de précédents Mémoires. Les mesures de résistance, faites à des températures voisines de 15°, ont été réduites par le calcul à une même température pour être entièrement comparables.

Pendant la période d'altération, la résistance du mélange va constamment en croissant, et tend à prendre, après un temps va-

([1]) *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 349, et t. VII, p. 25 et 30.

riable, une valeur très sensiblement égale aux $\frac{3}{2}$ de sa valeur primitive. En mêlant en proportions connues des mélanges récemment préparés à des mélanges de même composition primitive, dont la modification chimique est terminée, j'ai reconnu que les variations relatives de conductibilité résultant de l'altération sont peu éloignées d'être proportionnelles aux altérations elles-mêmes. On a donc une mesure approchée de ces dernières, en évaluant le rapport

$$d = \frac{\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R}}{\frac{1}{R_0}} = \frac{R - R_0}{R}.$$

Influence de la concentration. — Les expériences ont principalement porté sur quatre mélanges renfermant en équivalents par litre d'eau les quantités suivantes de sel et d'acide dissous

$$\frac{1}{12,25}, \quad \frac{1}{66,53}, \quad \frac{1}{315,5}, \quad \frac{1}{1201}.$$

Le premier de ces mélanges se trouble presque instantanément, au moment même où l'on réunit les dissolutions d'acide et d'hyposulfite préparées séparément. La réaction n'est cependant pas terminée aussitôt après le mélange, car la résistance électrique augmente rapidement d'abord, puis de plus en plus lentement. Au bout d'un jour, l'accroissement de résistance est déjà devenu très lent. Mais il n'a pas encore fini de se produire après dix jours. La courbe 1 représente la marche du phénomène, les temps étant pris pour abscisses et les valeurs de α pour ordonnées. La grande vitesse de la réaction au début ne permet pas de déterminer d'une façon précise la forme de cette courbe dans le voisinage de l'origine.

Le second mélange, dont l'altération est figurée par la courbe 2, exige un temps plus long pour prendre son état définitif. Mais la marche générale du phénomène paraît être la même que dans le cas précédent.

Les deux derniers mélanges, beaucoup plus étendus, fournissent les courbes 3 et 4, qui présentent une inflexion caractéristique, légère pour le premier, très prononcée pour le second. Ainsi, pour ces derniers liquides, la réaction est très lente au début, puis s'ac-

célère pour se ralentir de nouveau quand la décomposition est presque complète. Dans le cas du quatrième liquide, l'altération est encore à peine sensible après quarante et une heures.

Influence de la température. — L'élévation de la température a pour effet d'accélérer la réaction, comme on pouvait s'y attendre, mais en lui conservant ses caractères essentiels. Les vitesses d'altération à 100° sont plusieurs centaines de fois plus grandes qu'à la température ordinaire. La période d'accroissement dans la vitesse d'altération se restreint à mesure que la température s'élève, de sorte que les courbes représentatives, correspondant aux liqueurs très diluées, tendent à se rapprocher de la forme de celles qui correspondent aux liqueurs concentrées.

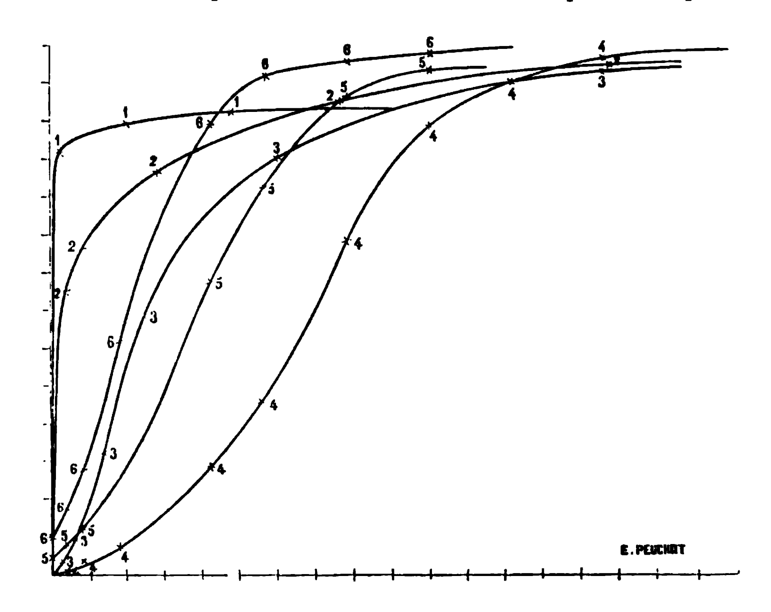
Cause de l'accélération initiale. — L'accélération de l'altération pendant la première période ne peut être attribuée à la présence d'un ferment organisé. Je m'en suis assuré en chauffant les liquides dans des appareils formés de deux tubes concentriques, dont le plus extérieur était séparé de l'atmosphère par une pointe effilée. Le tube extérieur contenait l'acide chlorhydrique, le tube intérieur l'hyposulfite de soude. Après avoir fermé la pointe à la lampe, on laissait refroidir l'appareil; puis, en le retournant et en l'agitant, on provoquait le mélange des deux liquides. Dans ces conditions, le phénomène se comporta exactement de la même manière qu'à l'air libre, pour des liquides de composition identique.

Il ne restait plus qu'à examiner si la présence des produits de la réaction ne favorise pas la formation ultérieure de ces mêmes produits. Pour cela, j'ai ajouté, à un mélange récemment préparé, de petites quantités d'un mélange ancien de même composition [1], et j'ai comparé entre elles les variations de résistance éprouvées par le liquide ainsi additionné et par le mélange récent pris à l'état de pureté.

Les expériences ont été faites notamment avec un liquide renfermant $\frac{1}{1201}$ d'équivalent par litre, comme celui de la courbe 4. On a ajouté à deux masses de ce mélange récemment préparées respectivement $\frac{1}{26}$ et $\frac{1}{13}$ de leur volume d'un mélange de même concentration préparé depuis plusieurs mois.

Les résultats obtenus ne laissent aucun doute sur la très grande accélération communiquée à la réaction par la présence d'une petite quantité de liquide déjà altéré.

Les deux dernières séries d'expériences sont figurées par les courbes 5, 6. D'après ces courbes, l'inflexion qui correspond au



maximum de la vitesse d'altération se produit dans la série 4 vers le trente-septième jour, tandis qu'on l'observe vers le dix-huitième et le neuvième dans les séries 5 et 6. En outre, cette inflexion est moins marquée dans ces dernières séries. La présence du réactif altéré tend donc à donner immédiatement à l'altération sa vitesse maxima.

Remarquons enfin que l'état d'une dissolution additionnée de $\frac{1}{n}$ de liquide ancien n'est pas le même que celui d'une dissolution parvenue spontanément à la fraction $\frac{1}{n}$ de son altération totale. Si ces liquides étaient identiques, l'effet de l'addition consisterait à

(¹) Dans les liqueurs les plus étendues, le soufre produit demeure en suspension dans le liquide pendant un temps très long.

avancer d'un temps déterminé la marche du phénomène, sans en changer les phases ultérieures. Les courbes 5 et 6, transportées parallèlement à elles-mêmes suivant une direction horizontale, devraient venir coïncider exactement avec la courbe 4, ce qui n'a pas lieu. Les observations suivantes permettent d'interpréter ces particularités.

Quand on examine au microscope une goutte d'un mélange de concentration moyenne qui commence à se troubler, on aperçoit une multitude de globules arrondis d'une extrême petitesse, formés par le soufre précipité à l'état amorphe. Ces globules sont animés du mouvement brownien. Ils s'agitent individuellement en tous sens dans le liquide, se heurtent et finissent par s'accoler les uns aux autres. Ils forment alors des chapelets de grains qui, peu à peu, grossissent, deviennent immobiles et tombent au fond du liquide.

Il est naturel de penser que l'accélération de la réaction est due à la présence de ces globules qui provoquent, par leur présence, la précipitation du soufre à leur surface, à peu près comme les cristaux d'une substance dissoute provoquent la précipitation d'une dissolution sursaturée, mais avec une vitesse moindre.

Je me suis assuré que telle est bien la nature du phénomène, en recommençant les expériences citées plus haut, d'une part, avec addition au mélange frais de la liqueur altérée, après sa filtration, ce qui ne produit aucun effet appréciable; d'autre part, avec addition d'une petite quantité du précipité recueilli au fond des récipients. On obtient, dans ce dernier cas, une accélération appréciable, mais beaucoup moins sensible que dans les expériences exposées plus haut, parce que le précipité ne demeure plus aussi facilement en suspension dans le liquide où on l'introduit.

Enfin, en ajoutant à une liqueur du soufre octaédrique réduit en poudre, on observe encore une légère accélération, tenant vraisemblablement à ce que le soufre employé contient quelques traces de soufre amorphe.

Il est facile de comprendre maintenant pourquoi les courbes d'altération 4, 5, 6 ne peuvent être amenées à coïncider par une simple translation. Si la dissolution observée n'a pas été additionnée de liquide déjà altéré, les globules de soufre naissent simultanément en un grand nombre de points et demeurent relativement

petits et nombreux. Si, au contraire, on introduit tout d'abord une petite quantité de liquide altéré, les globules appartenant à ce liquide remplissent l'office de centres d'attraction. C'est principalement à leur surface que s'effectue le dépôt ultérieur, et la formation de globules nouveaux reste très restreinte.

Pour m'assurer que les choses se passent réellement ainsi, j'ai répété les mêmes expériences sur des liquides plus concentrés. Si, par exemple, on abandonne à elle-même une dissolution au $\frac{1}{125}$ d'équivalent, on la voit commencer à se troubler au bout de deux heures environ. Elle prend une teinte violacée opaline et renferme des éléments solides très nombreux et très petits.

Le lendemain, la portion supérieure de la liqueur redevient limpide, et la masse solide descend vers le fond, en formant une sorte de voile d'apparence gélatineuse. Si, au contraire, on a ajouté dès le début $\frac{1}{10}$ de liquide déjà altéré, de même composition, la liqueur prend une teinte blanche et montre, au microscope, des globules relativement gros. Le dépôt qui s'effectue ensuite au fond du vase présente, à l'œil nu, l'aspect de petites masses grenues sans continuité.

En résumé, la décomposition des hyposulfites par les acides est un phénomène progressif d'autant plus lent, que la dilution est plus grande et que la température est plus basse. Ce phénomène, qui consiste en une précipitation de soufre amorphe accompagnant une production d'acide sulfureux, s'accélère spontanément à partir de son début, atteint un maximum de vitesse, puis se ralentit.

L'accélération est due à la présence du soufre déjà précipité et peut être obtenue artificiellement par l'introduction de globules de soufre tout formés, à la surface desquels le dépôt s'effectue de préférence. Le liquide dépouillé de soufre ne produit pas d'effet. Le soufre octaédrique, dont la structure diffère beaucoup de celle du soufre amorphe précipité dans la réaction, ne produit qu'une accélération peu sensible du phénomène.

SUR LES EXPÉRIENCES DE M. MOSER ET DE M. MIESLER POUR DÉTERMINER LES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL ENTRE UNE ÉLECTRODE ET UN ÉLECTROLYTE;

Par M. H. PELLAT.

Dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Vienne*, du 21 juillet 1887, a paru un travail de M. James Moser, ayant pour but de mesurer la différence de potentiel entre une électrode et le liquide qui la baigne. La méthode employée par M. Moser est fondée sur une expérience bien connue de M. Lippmann : l'électromoteur formé par l'écoulement du mercure dans un électrolyte.

Du mercure coule en mince filet dans le liquide étudié; ce mercure est relié à l'une des paires de cadrans d'un électromètre, l'autre paire de cadrans étant reliée à l'électrode qui plonge dans le liquide. M. Moser prend, pour différence de potentiel entre l'électrode et le liquide, la différence de potentiel des cadrans accusée par la déviation de l'aiguille. Ce serait exact si la différence de potentiel entre deux métaux au contact était nulle. Or j'ai précisément montré (¹), en avril 1887, par une méthode tout à fait analogue à celle employée depuis par M. Moser, que la différence de potentiel vraie entre deux métaux au contact est de l'ordre de grandeur du volt, puisque, entre le mercure et l'amalgame de zinc, cette différence est d'environ de $0^{volt},5$. La quantité mesurée par M. Moser est, comme nous allons le voir, la somme de deux différences de potentiel.

Conformément à l'usage, représentons par le symbole $A|B$ l'excès de potentiel d'un conducteur B sur le conducteur A, au contact avec lui.

Désignons par a le potentiel de la première paire de cadrans

(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (18 avril 1887); *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. VI, p. 374. Je saisis cette occasion pour indiquer un errata dans cet article. Page 377, ligne 8, *au lieu de* « le mercure présente sur l'amalgame mis au contact avec lui un excès de potentiel de $0^v,49$ », *lire* : « l'amalgame présente sur le mercure mis au contact avec lui un excès de potentiel de $0^v,49$ », conformément à la formule de la ligne 7, donnant pour $M | A$ une quantité positive.

(de métal m) reliée au mercure (Hg); le potentiel de ce dernier métal est $a + m \mid Hg$; le potentiel du liquide (L) est le même ($a + m \mid Hg$) que celui du mercure, dès que l'aiguille ne dévie plus; le potentiel de l'électrode (M) qui plonge dans le liquide est alors $a + m \mid Hg + L \mid M$; enfin, la seconde paire de cadrans, de même métal m que la première, aura, pour potentiel b,

$$b = a + m \mid Hg + L \mid M + M \mid m$$

et comme, en vertu de la loi de Volta, $M \mid m + m \mid Hg = M \mid Hg$, il vient

$$b - a = L \mid M + M \mid Hg.$$

Ainsi, la différence de potentiel mesurée ($b - a$) est la somme : 1° de la différence de potentiel entre le liquide et l'électrode (que M. Moser croyait mesurer seule), 2° de la différence de potentiel que présenteraient cette électrode et le mercure au contact l'un de l'autre.

M. Moser a fait cette étude expérimentale pour les divers contacts de l'élément Daniell et de l'élément Latimer-Clark.

Or la somme des nombres p et q qu'il admet représenter : 1° (p) la différence de potentiel entre le zinc et le sulfate de cuivre réunis par le sulfate de zinc; 2° (q) la différence de potentiel entre le sulfate de cuivre et le cuivre, est bien égale à la différence de potentiel entre les deux pôles d'un daniell. Il y a là une confirmation de l'exactitude de ses expériences, mais non de l'exactitude de son interprétation. En effet, on a, en réalité, d'après ce qui précède,

$$p = CuO, SO^3 \mid ZnO, SO^3 + ZnO, SO^3 \mid Zn + Zn \mid Hg,$$
$$q = Hg \mid Cu + Cu \mid CuO, SO^3;$$

d'où

$$q + p = Hg \mid Cu + Cu \mid CuO, SO^3$$
$$+ CuO, SO^3 \mid ZnO, SO^3 + ZnO, SO^3 \mid Zn + Zn \mid Hg,$$

et comme

$$Zn \mid Hg + Hg \mid Cu = Zn \mid Cu,$$

il vient

$$q + p = Cu \mid CuO, SO^3 + CuO, SO^3 \mid ZnO, SO^3 + ZnO, SO^3 \mid Zn + Zn \mid Cu.$$

ce qui est bien, en effet, l'expression de la différence de potentiel entre les deux pôles d'un élément Daniell.

M. Julius Miesler (1) a continué les recherches de M. Moser et les a étendues à un grand nombre d'éléments. La méthode employée par M. Miesler diffère fort peu de celle de M. Moser et est exactement celle que j'ai employée : la force électromotrice de l'appareil à écoulement est mise en opposition avec un potentiomètre dans un circuit contenant un galvanomètre. M. Miesler commet la même erreur d'interprétation que M. Moser.

Les résultats des expériences de M. Moser et de M. Miesler n'en sont pas moins intéressants, puisqu'ils correspondent à une grandeur bien définie. Avant de les indiquer, je ferai encore une remarque. Le mercure qui s'écoule dans un électrolyte, ayant sa surface incessamment renouvelée, n'est pas dans le même état que le mercure qui a séjourné, même quelques secondes au contact de l'électrolyte; celui-ci, comme tous les autres métaux du reste, a sa surface rapidement modifiée par l'action du liquide : c'est une mince couche d'un autre métal, en quelque sorte, qui se forme à la surface du métal primitif. Or, en vertu de la loi de Volta, on voit aisément que les métaux qui entrent dans l'expression de la force électromotrice d'une pile, comme celle donnée plus haut pour l'élément Daniell, sont précisément les métaux qui forment ces minces couches au contact avec le liquide et non les métaux de la partie profonde. Pour me rapprocher le plus possible de ce qui se passe à l'intérieur des piles, dans mes expériences j'ai substitué à la méthode d'écoulement employée tout d'abord une autre méthode dans laquelle une gouttelette de mercure, formant électrode, éprouve seulement un léger accroissement de surface; les résultats fournis par cette dernière méthode, qui sont ceux que j'ai publiés, furent assez notablement différents de ceux donnés par la méthode d'écoulement; c'est à quoi on devait s'attendre, d'après ce qui vient d'être dit. Aussi ne sera-t-on pas étonné si les résultats de M. Moser et de M. Miesler diffèrent de ceux que j'ai publiés.

---

(1) *Académie des Sciences de Vienne*, 3 novembre et 15 décembre 1887.

Résultats obtenus par M. Moser.

(En admettant $1^{volt},06$ pour force électromotrice du daniell.)

		v
Daniell ($1^{volt},06$)	$Hg \mid Zn + Zn \mid ZnO, SO^3$	−1,[illegible]
	$Hg \mid Zn + Zn \mid ZnO, SO^3 + ZnO, SO^3 \mid CuO, SO^3$	−1,[illegible]
	$Hg \mid Cu + Cu \mid CuO, SO^3$	−0,2[illegible]

(En admettant que le latimer-clark mesuré a une force électromotrice de $1^{volt},43$.)

Latimer-Clark ($1^{volt},43$)	$Hg \mid Zn + Zn \mid ZnO, SO^3$	−1,0[illegible]
	$Hg \mid Hg' + Hg' \mid Hg^2O, SO^3 + Hg^2O, SO^3 \mid ZnO, SO^3$ (1)	−0,[illegible]

Résultats obtenus par M. Miesler.

(En admettant $1^{volt},06$ pour force électromotrice du daniell.)

		v
Daniell ($1^{volt},06$)	$Hg \mid Zn + Zn \mid ZnO, SO^3$	−1,0[illegible]
	$Hg \mid Zn + Zn \mid ZnO, SO^3 + ZnO, SO^3 \mid CuO, SO^3$	+1,2[illegible]
	$Hg \mid Cu + Cu \mid CuO, SO^3$	−0,2[illegible]
Grove ($1^{volt},62$)	$Hg \mid Zn + Zn \mid HO, SO^3$	−1,0[illegible]
	$Hg \mid Zn + Zn \mid HO, SO^3 + HO, SO^3 \mid HO, AzO^5$	−1,4[illegible]
	$Hg \mid Pt + Pt \mid HO, AzO^5$	−0,2[illegible]
Bunsen (à acide azotique) ($1^{volt},77$)	$Hg \mid Zn + Zn \mid HO, SO^3 + HO, SO^3 \mid HO, AzO^5$	−1,4[illegible]
	$Hg \mid C + C \mid HO, AzO^5$	−0,3[illegible]
Bunsen (à acide chromique) ($2^{volts},18$)	$Hg \mid Zn + Zn \mid HO, SO^3 + HO, SO^3 \mid HO, CrO^3$	−1,[illegible]
	$Hg C + C \mid HO, CrO^3$	−0,[illegible]
Grenet Bichromate de soude et acide sulfurique (L) ($2^{volts},02$)	$Hg \mid Zn + Zn \mid L$	+1,4[illegible]
	$Hg \mid C + C \mid L$	−0,6[illegible]
Smée ($1^{volt},06$)	$Hg \mid Zn + Zn \mid HO, SO^3$	+1,0[illegible]
	$Hg \mid Pt + Pt \mid HO, SO^3$	0,0[illegible]
Lalande ($1^{volt},17$)	$Hg \mid Zn + Zn \mid KO, HO$	−1,3[illegible]
	$Hg \mid Cu + Cu \mid CuO + CuO \mid KO, HO$	−0,1[illegible]

(1) Je représente par Hg' le mercure au contact du sulfate mercureux, pour le distinguer du mercure (Hg), à surface plus pure, qui s'écoule, conformément à ce qui a été dit plus haut

		volt
Leclanché (1^{volt}, 68)	Hg | Zn + Zn | AzH^4Cl	+1,03
	Hg | C, MnO^2 + C, MnO^2 | AzH^4Cl	−0,65
Marié-Davy (1^{volt}, 50)	Hg | Zn + Zn | HO, SO^3	+1,06
	Hg | C + C | Hg^2O, SO^3 + Hg^2O, SO^3 | HO, SO^3	−0,43
Warren de la Rue (1^{volt}, 07)	Hg | Zn + Zn | AzH^4Cl	+1,04
	Hg | Ag + Ag | AgCl + AgCl | AzH^4Cl	−0,03
Niaudet [au chlorure de chaux (A)] (1^{volt}, 65)	Hg | Zn + Zn | NaCl	+1,02
	Hg | C + C | A + A | NaCl	−0,63

Après avoir ainsi étudié les principaux éléments de pile, M. Miesler a abordé l'étude des accumulateurs : nous renverrons le lecteur au Mémoire original pour cette partie de son travail.

NOTE SUR LE MOUVEMENT BROWNIEN;

PAR M. GOUY.

1. On sait que des particules très petites, en suspension dans un liquide, sont animées d'un mouvement caractéristique, qu'on nomme *mouvement brownien,* du nom du botaniste Brown qui l'a signalé le premier (1827). Ce phénomène, très familier aux micrographes, ne paraît pas avoir attiré, autant qu'il le mérite, l'attention des physiciens. Je me propose d'indiquer brièvement ses caractères essentiels, et de montrer combien son étude présente d'intérêt au point de vue de la Physique générale.

Ce mouvement se produit toutes les fois que des particules solides, organiques ou autres, se maintiennent en suspension dans un liquide, sans se déposer sur les parois ou s'agréger en flocons. On l'observe aisément avec de la gomme-gutte ou de l'encre de Chine délayée dans de l'eau. La goutte d'eau étant recouverte d'une lamelle, on clôt la préparation avec de la paraffine, pour éviter l'évaporation et les courants liquides qui en résulteraient. L'observation peut se faire avec un objectif à sec et un grossisse-

ment d'au moins 500 diamètres; mais, pour une étude détaillée, un bon objectif à immersion est préférable.

2. Dans ces conditions, si les particules sont nombreuses, on voit que tout est en mouvement dans le champ du microscope : c'est une sorte de fourmillement ou de trépidation générale, qui forme un spectacle des plus frappants. Chaque particule paraît se mouvoir indépendamment de ses voisines. Mais, pour une étude détaillée, il convient qu'elles soient assez rares pour qu'on puisse les suivre isolément.

Chaque particule éprouve une suite de déplacements assez difficiles à décrire, parce qu'ils sont essentiellement irréguliers. Ces déplacements se produisent indifféremment dans tous les sens, et, si la particule présente par sa forme quelque point de repère, on constate aussi qu'elle tourne sur elle-même irrégulièrement. Le mot de *trépidation* est celui qui donne l'idée la plus nette des apparences observées; mais il ne s'agit pas d'une trépidation sur place, et la particule peut, avec le temps, parcourir un chemin assez considérable, comme elle peut s'éloigner à peine de sa position initiale. Tout se passe, en un mot, comme si elle était soumise à une suite d'impulsions absolument fortuites, orientées dans tous les sens indifféremment.

Le mouvement est d'autant plus vif que les particules sont plus petites; il est surtout très marqué pour des dimensions inférieures à $0^{mm},001$, et se montre alors si rapide que l'œil a peine à le suivre, mais il est encore sensible pour des dimensions bien plus grandes. Il augmente manifestement avec la température, et varie suivant la nature du liquide; l'eau pure paraît le montrer avec le plus d'intensité (1).

De très petites bulles gazeuses dans un liquide montrent aussi le même phénomène (2).

(1) D'après M. Stanley Jevons, $\frac{1}{1000}$ d'acide sulfureux dans l'eau suffit à l'arrêter d'une manière presque absolue.

(2) Dans le cas des bulles gazeuses, ce phénomène, que je n'ai pas eu l'occasion d'observer, a été souvent aperçu par les minéralogistes dans les inclusions liquides que contiennent certains minéraux. Voici ce que dit, à ce sujet, M. de Lapparent dans son *Traité de Géologie*, p. 549 :

« La bulle mobile ou *libelle* est le caractère distinctif des inclusions liquides...;

3. Je ne crois pas qu'après une observation attentive on puisse mettre en doute qu'il s'agit là, non d'effets accidentels dus aux courants, aux vibrations ou aux différences de température, mais bien d'un phénomène normal, se produisant à température constante, et dû à la constitution des liquides. En effet, le phénomène paraît absolument régulier dans son ensemble; il se montre *toujours*, tant que les particules restent en suspension, et persiste indéfiniment lorsqu'elles sont assez ténues pour ne pas se déposer. D'autre part, l'existence du même mouvement pour les particules gazeuses liquides ou solides montre évidemment que ces bulles ou ces particules ne jouent pas un rôle essentiel dans le mouvement, mais mettent seulement en évidence l'agitation interne du liquide. Le mouvement brownien nous montre donc, non pas assurément les mouvements des molécules, mais quelque chose qui y tient de fort près (¹), et nous fournit une preuve directe et visible de l'exactitude des hypothèses actuelles sur la nature de la chaleur. Si l'on adopte ces vues, le phénomène, dont l'étude est loin d'être terminée, prend assurément une importance de premier ordre pour la physique moléculaire.

---

toutes les fois que la dimension des libelles est inférieure à $0^{mm},002$, on observe qu'elles sont sujettes à une trépidation constante, tout à fait semblable à ces mouvements de corpuscules dits *mouvements browniens*. La trépidation des libelles se montrant complètement indépendante des circonstances extérieures, telles que la stabilité plus ou moins grande du support et la variation de température, la cause doit en être cherchée dans un phénomène d'un ordre plus intime. »

L'auteur expose ensuite brièvement une explication proposée par les PP. Carbonnelli et Thirion (*Revue des Questions scientifiques*, Bruxelles, 1880) qui est fondée sur l'échange incessant entre les molécules qui reprennent l'état liquide et celles qui se résolvent en vapeur. Cette explication ne paraît pas pouvoir s'appliquer aux particules solides ou liquides.

(¹) Je n'entends pas dire par là que le mouvement brownien est produit directement par les mouvements non coordonnés des molécules, qu'on regarde souvent comme constituant le mouvement calorifique. Il semble en effet que, dans cette hypothèse, il ne devrait se produire que pour des particules beaucoup plus petites et comparables aux intervalles moléculaires. Mais on peut concevoir que les mouvements moléculaires dans les liquides soient en partie coordonnés, pour des espaces comparables à 1 micron, sans cesser d'être entièrement indépendants pour des distances plus grandes et bien inférieures aux dimensions des appareils que nous pouvons réaliser. L'existence du mouvement brownien paraît montrer qu'il se passe en réalité quelque chose d'analogue.

4. Le mouvement brownien présente un grand intérêt à un autre point de vue. Quelque idée qu'on se fasse de la cause qui le produit, il n'est pas moins certain que du travail est dépensé, par instants, sur ces particules, et l'on peut concevoir un mécanisme par lequel une portion de ce travail deviendrait disponible. Imaginons, par exemple, qu'une de ces particules solides soit suspendue, par un fil d'un diamètre très petit par rapport au sien, à une roue à rochet très légère; les impulsions dans un certain sens feront tourner la roue, et nous pourrons recueillir du travail. Ce mécanisme est évidemment irréalisable, mais on ne voit pas de raison théorique qui pût l'empêcher de fonctionner. Du travail serait ainsi produit aux dépens de la chaleur du milieu ambiant, et en opposition avec le principe de Carnot. Il semble donc qu'on puisse préciser ainsi le sens des réserves faites à ce principe par Helmholtz, dans le cas des tissus vivants (1); ce principe serait seulement exact pour les mécanismes grossiers que nous savons réaliser et cesserait d'être applicable lorsque l'organe *récepteur* aurait des dimensions comparables à 1 micron (2).

UN NOUVEL OPHTALMOMÈTRE PRATIQUE;

PAR MM. C.-J.-A. LEROY ET R. DUBOIS.

Devant l'objectif d'une lunette montée sur un pied, se trouve une boîte cubique contenant deux plaques de verre épaisses, à

---

(1) HELMHOLTZ, *Sur la thermodynamique des théorèmes chimiques* (*Académie de Berlin*, 1882). Traduit par M. G. Chaperon dans le *Journal de Physique*, 1884.

(2) **Bibliographie.**

R. BROWN. — *A brief account of microscopical observations;* 1827. *Philosophical Magazine;* 1829. *Bibliothèque universelle de Genève;* 1829. *Annales des Sciences naturelles;* 1828 et 1830.

MARX. — *Sur les mouvements des molécules. Bibliothèque universelle de Genève;* 1831.

DUJARDIN. — *Observateur au microscope,* Chap. III; 1842.

ROBIN. — *Traité du microscope,* 2e édition, Chap. III; 1877.

STANLEY JEVONS. — *Mouvements des particules microscopiques suspendues dans l'eau* (*Revue internationale des Sciences*, t. I. p. 784).

A. DE LAPPARENT. — *Traité de Géologie* et *Traité de Minéralogie.*

faces planes et parallèles. Les deux plaques sont mobiles isolément autour d'un axe commun et chacune d'elles couvre une moitié de l'objectif. En les inclinant l'une sur l'autre, on dédouble l'image d'un point en deux images situées sur la normale à l'axe de rotation et distantes d'une quantité $2i$, qui est nulle lorsque les plaques sont au parallélisme et qui augmente à mesure que leur angle mutuel augmente.


Fig. 1.



Supposons qu'on ait réglé ces plaques pour un dédoublement de $2^{mm},25$, ce qui est très facile avec un micromètre photographique.

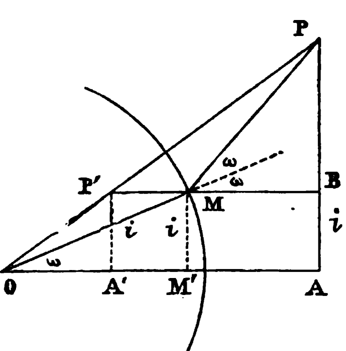
Au corps de la lunette est fixée une règle divisée, normale à l'axe optique et à l'axe de rotation des plaques : deux lampes ou deux repères mobiles le long de cette règle représenteront les extrémités d'un objet O dont l'image sera réfléchie par la surface courbe. Supposons deux lampes : on en verra quatre images dans la lunette, si l'on déplace l'une des lampes jusqu'à ce que les images moyennes se superposent; à ce moment, la distance des deux

images réfléchies telles qu'elles seraient vues si le dédoublement était nul sera égale à $2^{mm},25$. Si l'on mesure la distance O des lampes sur la règle et si l'on connaît la distance d qui sépare l'objet de son image, on a les éléments nécessaires pour calculer le rayon de courbure r.

Mais la formule élémentaire des miroirs est insuffisante ; si l'on se propose de déterminer la valeur de O qui correspond à une image de $2^{mm},25$ pour une surface sphérique de $7^{mm},7$ de rayon, la distance d étant de 340^{mm}, cette formule entraîne une erreur relative de $\frac{1}{35}$; pour obtenir une précision plus grande, il faut tenir compte de l'angle d'ouverture de la partie utilisée du miroir o, i et r.

Soient OA (*fig.* 2) l'axe optique de la lunette ; O le centre de

Fig. 2.



la cornée sphérique, AP la règle normale à OA, et P la flamme de la lampe. Son image sera en P′ sur OP. La droite P′B, parallèle à OA, se trouvant, après avoir traversé la plaque, en coïncidence avec OA, est distante de OA de la quantité i.

Soit M le point où P′B coupe la sphère réfléchissante. Menons la normale OM ; elle divise l'angle PMB du rayon incident PM et réfléchi MB en deux parties égales à ω, angle que fait OM avec OA.

Le triangle rectangle PMB donne la relation

$$o - i = \text{MB} \tang 2\omega,$$

dans laquelle o désigne la longueur AP et i la longueur BA, qui est égale à MM′ et à P′A′.

Désignons par d la distance P′B de l'image à la règle ; les trian-

gles semblables PP'B et POA donnent

$$OA = d\frac{o}{o-i};$$

or

$$OA = OM' + M'A = r\cos\omega + MB;$$

en éliminant MB et OA, il vient

$$o - i = \left(d\frac{o}{o-i} - r\cos\omega\right)\tan g\, 2\omega.$$

D'autre part, le triangle rectangle MOM' donne

(1) $$\sin\omega = \frac{i}{r}.$$

En tenant compte de cette dernière équation, la relation qui précède peut se mettre sous la forme

$$o = d\,\tan g\, 2\omega\,\frac{1 - \dfrac{i\,\tan g\,\omega}{d}}{1 - \dfrac{i^2}{o^2\cos 2\omega}}.$$

En négligeant $\frac{i^2}{o^2\cos 2\omega}$ et $\frac{i\,\tan g\,\omega}{d}$, il vient finalement

(2) $$o = d\,\tan g\, 2\omega.$$

Les formules (1) et (2) permettront de calculer soit r, soit o, soit d, en fonction des deux autres de ces trois quantités.

Elles donnent un résultat exact à moins de $\frac{1}{2700}$.

La distance d est une constante instrumentale fixe à 340^{mm}; mais la mise au point comporte un écart de 2^{mm} au plus : de là vient la cause d'erreur de beaucoup la plus forte. Elle définit la précision de l'instrument, qui est ainsi de $\frac{1}{170}$; on pourrait quadrupler au moins cette précision en mettant un réticule à l'oculaire.

La lunette tourne dans un collier entraînant la règle et la boîte cubique; une aiguille se meut devant un cercle divisé fixe pour indiquer le méridien dans lequel on opère; un système de visées extérieures à la lunette facilite la mise au point suivant un procédé analogue à celui qu'on emploie avec les télescopes.

Grâce à la possibilité de varier à volonté le dédoublement $2i$,

l'instrument se prête à la mesure des courbures les plus variées, cornées de cheval, cornées d'oiseaux, courbures des ménisques capillaires, etc.

AD. BLÜMCKE. — Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte einiger Gemische von Æthylalcool und Kohlensäure (Mesure des poids spécifiques de quelques mélanges d'alcool éthylique et d'acide carbonique); *Wied. Ann.*, t. XXX, p. 243; 1887.

Dans un Mémoire analysé dans le *Journal de Physique* (¹), M. Blümcke a proposé une méthode de mesure du poids spécifique des liquides qui n'existent que sous pression. Cette méthode consiste essentiellement à observer, par la méthode optique, l'angle dont tourne un flotteur à charnière plongeant dans le liquide. L'auteur l'a appliquée aux mélanges d'alcool et d'acide carbonique. Ici, il s'agit de mesurer de grandes variations du poids spécifique; les angles de rotation du flotteur sont grands, et il y a lieu de faire une correction à cause de la différence des indices du mélange liquide et des lames de verre qui ferment le tube d'expérience. La nécessité de connaître les indices des liquides expérimentés est un inconvénient de la méthode; on diminue la correction en rendant les rotations du flotteur très petites. La correction est alors de 0,015 pour une rotation de 11°.

A cause de la quantité considérable d'acide carbonique qui était nécessaire, M. Blümcke employait de l'acide *industriel*. Le gaz employé était mesuré au moyen d'une jauge, de volume connu, que l'on remplissait à une température et à une pression connues, autant de fois qu'il était nécessaire. Le poids du gaz s'obtenait par l'application de la formule de Clausius, en supposant que la présence des vapeurs d'alcool ne la rendait pas illusoire.

L'auteur a effectué trois séries d'expériences aux environs de 0°, 17°, 25°, sur des mélanges en toutes proportions. Il n'a pas trouvé de relation entre les poids spécifiques des corps mélangés et ceux des mélanges. Connaissant ces derniers, M. Blümcke a

---

(¹) *Journ. de Phys.*, 2ᵉ série, t. IV, p. 511; 1885.

calculé l'augmentation de volume de l'alcool qui a dissous de l'acide carbonique, et il a reconnu que celle-ci n'est proportionnelle à la quantité du gaz dissous que jusqu'à la proportion d'environ 50 pour 100 du mélange; pour des proportions plus fortes, l'augmentation de volume est plus grande que celle qui résulte de la proportionnalité, et la différence augmente avec la température de 0° à 25°.

En outre, l'auteur a donné les poids spécifiques de l'acide carbonique liquide aux trois températures + 0°,4, — 17°, — 25°. Ses nombres, un peu inférieurs à ceux d'Andréeff, sont cependant très supérienrs à ceux qui résultent des expériences que j'ai faites avec M. Cailletet. Devant cette divergence, M. Blümcke a conclu avec une parfaite loyauté que, notre méthode évitant les causes d'erreur d'Andréeff, il fallait chercher la raison de la différence dans ce fait, que l'acide carbonique industriel employé par lui renfermait des impuretés. E. MATHIAS.

AD. BLÜMCKE. — Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte und Dampfspannungen einiger Gemische von schwefliger Säure und Kohlensäure (Mesure des poids spécifiques et des tensions de vapeur de quelques mélanges d'acide sulfureux et d'acide carbonique); *Wied. Ann.*, t. XXXIV. p. 10; 1888.

La conclusion du Mémoire précédent a conduit l'auteur à reprendre la question de la variation du poids spécifique de l'acide carbonique liquide entre 0° et + 30°. Il a opéré sur des liquides plus purs, a contrôlé la pression (ce qu'il n'avait pas fait dans les expériences précédentes), et a pris des précautions pour que la température des expériences fût constante et exactement connue. Il s'est également affranchi de l'inconvénient créé par la non-connaissance de l'indice de réfraction de l'acide carbonique liquide, en disposant plusieurs séries de mesures dans lesquelles le miroir du plongeur recevait une inclinaison différente.

La correction étant nulle lorsque le miroir est perpendiculaire à l'axe du tube d'expérience, il en concluait la valeur de la correction pour une position quelconque du miroir.

M. Blümcke a étudié également, par ce procédé, la densité de l'acide sulfureux liquide entre 0° et 35°; le corps employé pro-

venait de la fabrique de produits chimiques de Than. Je reproduis ci-après le Tableau où l'auteur compare ses résultats aux nôtres.

CO^2.

Température.	Cailletet et Mathias.	Blümcke. — Travail antérieur.	Blümcke. — Travail actuel. Première bouteille.	Deuxième bouteille. I.	Troisième bouteille. II.
0°......	0,912	0,934	0,927	0,923	0,919
+10......	0,842	0,881	0,853	0,855	0,849
20......	0,751	0,814	0,755	0,752	0,757
30......	0,530	»	0,543	0,556	0,549

SO^2.

Température.	Cailletet et Mathias.	Blümcke.
0°..............	1,434	1,439
+20..............	1,379	1,386
30..............	1,351	1,360
35..............	1,337	1,347

On peut dire avec l'auteur que, les liquides sur lesquels il a opéré n'étant pas chimiquement purs, l'accord de ses nombres avec les nôtres est satisfaisant.

L'auteur a étudié la variation de la densité de l'acide sulfureux à 0° et à 30° lorsqu'on y fait dissoudre des quantités d'acide carbonique pouvant aller à 50 pour 100. Il a constaté que l'accroissement de volume de l'acide sulfureux est *sensiblement* proportionnel au poids de gaz dissous dans ces limites.

Dans la seconde Partie de son travail, M. Blümcke a mesuré, au moyen d'un manomètre à air, les tensions de vapeur des mélanges d'acide carbonique et d'acide sulfureux. L'air était enlevé autant que possible au moyen de plusieurs *lavages* de l'appareil à l'acide sulfureux. Néanmoins, et avec une louable bonne foi, l'auteur déclare qu'il restait un peu d'air dans l'appareil, ce qui diminue l'exactitude de ses résultats, mais n'altère en rien ce qu'ils ont d'essentiel. Il remarque expressément que la force élastique des mélanges des deux vapeurs *dépend du volume* ou, en d'autres termes, que *les vapeurs des mélanges expérimentés ne sont en*

aucune façon des vapeurs saturées. Il rappelle d'ailleurs que cette manière de voir est partagée par le professeur Linde, de Munich.

L'étude des forces élastiques des mélanges d'acide sulfureux et d'acide carbonique a de l'importance à cause de l'industrie des machines frigorifiques Pictet, où ces mélanges sont employés. Malheureusement, dans tous les travaux antérieurs sur cette question, on n'a pas eu égard au volume du mélange.

Il s'agit de savoir si l'adjonction d'acide carbonique à l'acide sulfureux peut abaisser la force élastique maximum de celui-ci, et, par suite, si la température d'ébullition de l'acide sulfureux peut être élevée par ce moyen. La théorie de la machine frigorifique Pictet repose, en effet, sur ce que la tension de vapeur du liquide SCO^4, $(CO^2 + SO^2)$, est plus grande que celle de l'acide sulfureux au-dessous de $+30°$, et *plus faible* au-dessus (1). Ce résultat, annoncé par M. R. Pictet, a été confirmé par Corsepius, Turrettini et Rossi, mais M. Rilliet est arrivé au résultat contraire. De plus, la constitution du liquide Pictet, au lieu d'être $SO^2 + CO^2$, est formée, d'après Corsepius, d'une molécule d'acide carbonique pour *trente-deux* d'acide sulfureux, c'est-à-dire ne renferme qu'environ 3 pour 100 d'acide carbonique au lieu de 40,7 pour 100.

M. Blümcke a vérifié ce fait par l'analyse d'un échantillon du liquide frigorifique; les nombres trouvés pour la proportion d'acide carbonique oscillent de 2,6 pour 100 à 3,2 pour 100. La composition du liquide Pictet est donc extrêmement éloignée de celle que son auteur lui assigne.

M. Pictet avait annoncé qu'en refroidissant suffisamment les mélanges des acides sulfureux et carbonique, ils se dédoublent au bout de quelque temps en deux ou trois liquides transparents,

---

(1) R. Pictet, *Comptes rendus*, t. C, p. 329; 1885. « Si l'on introduit dans une machine frigorifique le nouveau liquide volatil SCO^4, la tension des vapeurs dans le réfrigérant sera très supérieure à celle de l'acide sulfureux pur, tandis que la tension à la compression dans le condenseur où les vapeurs passent à l'état liquide sera sensiblement moindre que celle des vapeurs d'acide sulfureux. Le piston compresseur recevra ainsi une poussée plus forte à l'aspiration, moins forte à la compression d'où résultera une grande économie dans le travail nécessaire pour le fonctionnement de la pompe. »

séparés par des nappes horizontales, le dédoublement étant précédé d'une *émulsion blanchâtre* dans toute la masse du liquide; M. Blümcke déclare à plusieurs reprises n'avoir jamais observé cette émulsion.

M. Blümcke a repris à son tour la mesure des tensions du liquide Pictet; ses expériences, étendues de 0° à 100° environ, ont toujours donné des pressions plus grandes que celles de l'acide sulfureux pur, c'est-à-dire confirmant les expériences de M. Rilliet. Il n'y a donc pas, comme M. Pictet l'avait annoncé, de point d'intersection entre la courbe des pressions du liquide Pictet et celle de l'acide sulfureux.

En outre, l'auteur a mesuré les tensions de vapeur pour une vingtaine de mélanges contenant de 0,1 pour 100 à 29,6 pour 100 d'acide carbonique. Ces expériences ont conduit M. Blümcke à reprendre la mesure de la tension maximum de l'acide sulfureux de — 20° à + 98°,2. Les nombres qu'il donne sont d'accord avec ceux de Regnault de — 20° à 0°, et plus grands au-dessus de zéro; ils sont même plus grands que ceux de Sajotchewsky aux températures de 65°,0 et de 38°,2.

Enfin, l'auteur donne quatre nouvelles mesures de la tension de l'ammoniaque liquide entre — 18°,5 et + 63°,5 et une valeur pour l'éther à 70°.

En présence de la différence surprenante entre les résultats de MM. Pictet et Corsepius, d'une part, et ceux de M. Rilliet et de l'auteur, de l'autre, celui-ci exprime le désir de voir de nouvelles recherches se faire sur le même sujet, bien qu'il n'ait pas lieu de douter de l'exactitude de ses résultats. E. Mathias.

K. OLZEWSKI. — Ueber die Dichte des flüssigen Methans sowie des verflüssigten Sauerstoffs und Stickstoffs (Sur la densité du formène, de l'oxygène et de l'azote liquides); *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 58; 1887.

M. Olzewski décrit en détail les procédés qu'il emploie pour obtenir les gaz liquides sous la pression atmosphérique. On sait qu'il produit d'abord un abaissement de température de — 150° à l'aide d'éthylène liquide, au-dessus duquel il fait le vide à l'aide d'une puissante machine pneumatique mise en œuvre par un mo-

teur à gaz. A cette température de — 150°, tous les gaz connus, sauf l'hydrogène, se liquéfient sous une pression de 40 à 50 atmosphères. Il suffit donc de mettre un tube mince *a*, contenu dans le tube à éthylène *b*, en relation avec un gros réservoir contenant le gaz sous une forte pression. Le gaz liquéfié apparaît dans le tube *a*.

On peut employer deux tubes concentriques *a*, *a'*, qui se remplissent tous deux de gaz liquéfié. Si l'on fait alors le vide audessus de l'ensemble de ces deux tubes, l'évaporation est plus rapide dans le tube extérieur *a* dont la paroi externe est maintenue à — 150° par l'éthylène : quand le liquide a disparu de *a*, il y a encore une certaine quantité de liquide en *a'*, protégée contre le réchauffement par la couche très peu conductrice du gaz qui remplit l'espace annulaire *a*. Le froid produit est suffisant pour que le liquide de *a'* bouille doucement sous la pression atmosphérique. Voici les températures d'ébullition, données par un thermomètre à hydrogène :

Formène	—164°
Oxygène..........................	—181,4
Azote	—194,4
Oxyde de carbone.................	—190
Bioxyde d'azote...................	—153,6

En faisant le vide d'une manière active et prolongée dans l'espace *aa'*, on a pu congeler l'oxyde de carbone à — 207°, sous la pression de 100^{mm}, le formène à — 185°,8 sous la pression de 80^{mm} et le bioxyde d'azote à — 167° sous la pression de 138^{mm} de mercure. La plus basse température indiquée par le thermomètre à hydrogène a été de — 225°.

M. Olzewski a comparé des thermomètres à hydrogène, à azote et à oxygène et trouvé, dans une première et dans une seconde série de mesures, les résultats suivants :

Hydrogène	Azote		Oxygène		Hydrogène	Bioxyde d'azote.	
t.	*t.*	Diff.	*t.*	Diff.	*t.*	*t.*	Diff.
— 32°,5	— 33°,0	—0°,5	— 33°,3	—0°,8	—102°,3	—102°,8	—0°,5
—102,5	—103,0	—0,5	—103,5	—1,0	—116,4	—117,7	—1,3
—118,6	—119,1	—0,5	—119,9	—1,3	—129,3	—131,0	—1,7
—143,7	—144,4	—0,7	—145,5	—1,8	—146,8	—148,7	—1,9
—151,0	—152,0	—1,0	—153,1	—2,1			

Il y a lieu de remarquer que le point critique de l'azote est à —146° et qu'au voisinage immédiat de cette température l'erreur du thermomètre à azote par rapport au thermomètre à hydrogène n'est encore que de —0°,7; à 9° au-dessous du point critique (—93°,5) l'erreur du thermomètre à bioxyde d'azote est de —0°,5. Si l'on admet que, dans ces limites de température, le thermomètre à hydrogène fournit avec rigueur la température absolue (définie par le principe de Carnot), on doit en induire par analogie que, jusque vers la température de —220°, qui paraît être à peu près la température critique de l'hydrogène, le thermomètre fondé sur la dilatation de ce gaz doit donner des résultats exacts à 1° ou 2° près.

M. Olzewski termine son Mémoire par l'étude de la densité des gaz liquéfiés. Sa méthode consiste essentiellement à recueillir sur l'eau, dans une cloche, le gaz fourni par l'évaporation d'un volume connu de gaz liquéfié. Ce dernier volume est mesuré dans le tube a' des expériences précédentes et à la température normale d'ébullition. Voici les résultats :

Gaz.	Température.	Densité.
Formène	—164°	0,415
Oxygène	—181,4	1,124
Azote	—194,4	0,885

E. Bouty.

R. EMDEN. — Ueber die Dampfspannungen von Salzlösungen (Sur les tensions de vapeur des dissolutions salines); *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 145; 1887.

L'auteur mesure par la méthode de Konowalow [1] les tensions de vapeur d'un grand nombre de dissolutions salines entre 20° et 95°. Il trouve que, quelle que soit la nature du sel dissous, la force élastique de la vapeur est représentée par la formule

$$f = a\,10^{\frac{7,4737\,t}{236,57+t}}. \qquad (1)$$

Pour l'eau pure, on a

$$a = 4,5687.$$

(1) Konowalow, *Wied. Ann.*, t. XIV, p. 34; 1881. *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 188.

La diminution de *a* par l'addition de sel à l'eau pure varie avec la concentration, mais pas proportionnellement au poids de sel dissous; tantôt la variation est plus lente (sulfate de potasse, azotate de potasse, azotate de soude); tantôt elle est plus rapide (chlorure de sodium). Ces résultats sont conformes à ce que l'on savait déjà d'après les recherches d'un grand nombre d'expérimentateurs, et en particulier de Tammann ([1]).

La formule (1) exprime que *la force élastique d'une dissolution reste toujours proportionnelle à celle de l'eau pure, quelle que soit la température*. C'est une loi qui a d'abord été énoncée par Prinsep ([2]), puis par von Babo ([3]) dont elle porte le nom.

Cette même formule permet encore de calculer les températures d'ébullition des dissolutions salines, mais à la condition d'admettre qu'elle s'applique jusque-là, ce que l'auteur n'a pu vérifier directement.

Toutefois les nombres qu'il calcule ainsi sont sensiblement identiques à ceux qui ont été publiés par Legrand ([4]). C'est une vérification *a posteriori*. E. Bouty.

F. BRAUN. — Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volumen und Energieänderungen (Recherches sur la solubilité des corps solides et sur les variations de volume et d'énergie accompagnant la dissolution); *Wied. Ann.*, t. XXX, p. 250; 1887.

La pression modifie, comme on sait, la température de fusion des corps. D'autre part, la fusion et la dissolution sont des phénomènes analogues. On doit s'attendre à ce que la pression change la température à laquelle une dissolution d'un sel se trouve saturée. C'est, en effet, ce que M. Sorby ([5]) a découvert et M. Braun confirmé par les expériences dont nous allons rendre compte.

([1]) Tammann, *Wied. Ann.*, t. XXIV, p. 523; 1885; *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 489.

([2]) Prinsep, *voir* Wullner, *Pogg. Ann.*, t. CIII, p. 529.

([3]) Von Babo, *Ber. der Gesellschaft zur Beförd. der Naturwiss.* Freiburg-i-B. 17-18; 1857.

([4]) Legrand, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. LIII, p. 423; 1835.

([5]) Sorby, *Proceed. of the Royal Society*, t. XII, p. 538; 1863.

M. Sorby employait une disposition expérimentale analogue à celle que Bunsen imagina pour l'étude de la variation des points de fusion. Il trouva que le chlorhydrate d'ammoniaque, dont la dissolution est accompagnée d'un accroissement de volume, présente une solubilité décroissante quand la pression s'élève; au contraire, le chlorure de sodium, le sulfate de cuivre, le sulfate de potasse, le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium ont une solubilité croissante avec la pression, et leur dissolution est accompagnée d'une contraction.

M. Braun prend une dissolution d'un sel saturée à 0°, et la comprime à la même température, dans une sorte d'appareil de Mousson, en présence d'un cristal du sel dissous. Après avoir maintenu la compression pendant plusieurs heures, on ouvre l'appareil, on en retire le cristal et la dissolution et l'on reconnaît que, suivant les cas, le cristal a été profondément rongé, ou bien s'est recouvert d'un nouveau dépôt. Quant à la dissolution, elle se trouve sursaturée dans le premier cas et ne tarde pas à laisser déposer des cristaux; dans le second, elle n'est pas saturée.

Conformément aux observations de M. Sorby, M. Braun trouve que le chlorhydrate d'ammoniaque appartient à la seconde classe. Au contraire, le sulfate de soude, l'alun et le chlorure de sodium rentrent dans la première.

De même que pour la fusion, la relation expérimentale établie par MM. Sorby et Braun dans le cas de la dissolution est une conséquence des principes de la Thermodynamique; mais les éléments qui interviennent ici sont assez complexes. Soient p la pression, t la température, V le volume, E l'énergie interne du système formé par le sel et sa dissolution, dQ la quantité de chaleur à fournir pour produire une variation infiniment petite de p et de t, J l'équivalent mécanique de la chaleur. On a

$$J\,dQ = p\,dV + dE = \left(p\frac{\partial V}{\partial p} + \frac{\partial E}{\partial p}\right)dp + \left(p\frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial t}\right)dt.$$

Or $dS = \frac{dQ}{T}$ doit être une différentielle exacte. Il en résulte

$$(1) \qquad p\frac{\partial V}{\partial p} + \frac{\partial E}{\partial t} + T\frac{\partial V}{\partial t} = 0.$$

Soient encore r la masse de la dissolution saturée, v son volume

spécifique, a son coefficient de dilatation, u son énergie interne, ρ, φ, α, ω les quantités analogues pour la dissolution.

La quantité v varie avec la pression : 1° comme elle varierait si la dissolution conservait sa composition; 2° en vertu du changement de concentration résultant de la pression. Soit g la concentration; on a donc

$$\frac{dv}{dp} = \frac{\partial v}{\partial p} + \frac{\partial v}{\partial g}\frac{\partial g}{\partial p}.$$

Soit ε la masse de sel qui, sous la pression p, se dissout dans la dissolution déjà saturée par un accroissement de pression égal à 1. On peut représenter par $\nu\varepsilon\varphi$ le changement de volume qu'éprouve le mélange de sel et de dissolution déjà saturée quand la masse ε se dissout; ν désigne un nombre abstrait. On a donc

$$\frac{\partial v}{\partial g}\frac{\partial g}{\partial p} = \nu\varepsilon\varphi,$$

(2) $$\frac{\partial V}{\partial p} = r\frac{dv}{dp} + \rho\frac{\partial \varphi}{\partial p} = r\frac{\partial v}{\partial p} + \rho\frac{\partial \varphi}{\partial p} + \nu\varepsilon\varphi r.$$

Un raisonnement analogue montrera que

(3) $$\frac{\partial V}{\partial t} = r\frac{\partial v}{\partial t} + \rho\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nu\eta\varphi r.$$

En ce qui concerne l'énergie E, elle était sous la pression p

$$E = ur + \omega\rho;$$

elle devient sous la pression $p + dp$

$$E + \frac{\partial E}{\partial p}dp = \left(u + \frac{\partial u}{\partial p}dp + \frac{\partial u}{\partial g}\frac{\partial g}{\partial p}dp\right)(r + dr)$$
$$+ \left(\omega + \frac{\partial \omega}{\partial p}dp\right)(\rho - dr)$$

ou, posant $\frac{\partial g}{\partial p} = \chi\varepsilon$, $\frac{\partial g}{\partial t} = \chi\eta$,

(4) $$\frac{\partial E}{\partial p} = r\frac{\partial u}{\partial p} + \rho\frac{\partial \omega}{\partial p} + \left(u - \omega + \chi\frac{\partial u}{\partial g}\right)\frac{\partial r}{\partial p}.$$

De même

(5) $$\frac{\partial E}{\partial t} = r\frac{\partial u}{\partial t} + \rho\frac{\partial \omega}{\partial t} + \left(u - \omega + \chi\frac{\partial u}{\partial g}\right)\frac{\partial r}{\partial t}.$$

Posons, pour abréger,

$$u - \omega + \chi \frac{\partial u}{\partial g} = - \mathrm{J}\lambda.$$

λ représente la quantité de chaleur *dégagée* par la dissolution de 1^{gr} de sel dans les conditions de l'expérience, en négligeant le travail extérieur; les valeurs positives de λ correspondent donc à un dégagement de chaleur.

Si l'on remplace dans l'équation (1) $\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial p}$, $\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial t}$, $\frac{\partial \mathrm{E}}{\partial t}$ par leurs valeurs et si l'on remarque que, d'après cette même équation, on doit avoir séparément (liquide ou sel soumis séparément à la pression)

$$p \frac{\partial v}{\partial p} + \frac{\partial u}{\partial p} + \mathrm{T} \frac{\partial v}{\partial t} = 0,$$

$$p \frac{\partial \varphi}{\partial p} + \frac{\partial \omega}{\partial p} + \mathrm{T} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0;$$

il en résulte

$$p \nu \varepsilon \varphi - \mathrm{J}\lambda\varepsilon + \mathrm{T}\nu\eta\varphi = 0$$

ou

(6) $$\varepsilon(\mathrm{J}\lambda - p\nu\varphi) = \mathrm{T}\nu\eta\varphi$$

ou, en posant $\lambda - \frac{p\nu\varphi}{\mathrm{J}} = \Lambda$,

(7) $$\varepsilon \mathrm{J} \Lambda = \mathrm{T}\nu\eta\varphi.$$

Λ est la chaleur latente correspondant à la dissolution, telle qu'on l'observe directement sous la pression p, pour la liqueur presque saturée. Considérons seulement des substances dont la solubilité croît avec la température (η positif). Il y aura alors :

1° Des corps qui se dissolvent dans leur dissolution presque saturée en absorbant de la chaleur ($\Lambda < 0$) et produisent ainsi une contraction ($\nu < 0$). Leur solubilité augmente avec la pression ($\varepsilon > 0$);

2° Des corps pour lesquels l'une des deux quantités précédentes Λ ou ν change seule de signe, c'est-à-dire qui, absorbant de la chaleur, produisent une dilatation ou qui, dégageant de la chaleur, produisent une contraction. Leur solubilité diminue quand la pression augmente.

Examinons sous ce rapport les sels étudiés expérimentalement par M. Braun.

D'après ce savant on a, pour ces sels, les valeurs suivantes des coefficients de la formule (7) en unités C.G.S., *les pressions étant cependant exprimées en atmosphères.*

Sels.	A.	τ_1.	v.	φ.	ε.
Chlorhydrate d'ammoniaque...	— 34,4	0,0026	+0,356	0,6525	—0,000125
Chlorure de sodium...........	— 2,0	0,000222	—0,177	0,4615	+0,000061
Alun.........................	— 12,0	0,00494	—0,1033	0,5801	+0,0001648
Sulfate de soude..............	—187,0	0,00789	—0,1496	0,6751	+0,000035

Pour le chlorhydrate d'ammoniaque A et ν sont de signes contraires, ε est négatif. Le sel doit précipiter par un accroissement de pression. A la température de 0° et pour une pression de 100 atmosphères, chaque gramme de la dissolution devrait précipiter $12^{mgr},5$ de sel.

Pour les autres sels, A et ν sont tous deux négatifs; ε est positif; les dissolutions doivent s'écarter de la saturation par la compression : elles deviennent aptes à dissoudre une nouvelle quantité de sel. Tous ces résultats du calcul sont parfaitement en harmonie avec l'expérience directe.

Dans la seconde Partie de son Mémoire, M. Braun s'occupe de la comparaison des coefficients de compressibilité des sels solides et de leurs dissolutions, et cherche la relation qui lie les variations de volume et d'énergie résultant de la dissolution. Il prouve que, quand la température ou la pression s'élève, tous les changements de volume accompagnant la dissolution tendent vers une dilatation, c'est-à-dire que les contractions décroissent ou que les dilatations croissent.

E. Bouty.

R. BUNSEN. — Ueber das Dampfcalorimeter (Sur le calorimètre à vapeur); *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 1; 1887.

Un corps de poids P plongé à la température t dans de la vapeur d'eau saturée à la température T cède à la vapeur une quantité de chaleur $CP(T - t)$ et condense un poids d'eau p auquel il fournit une quantité de chaleur pL. Si l'on savait mesurer p, on déduirait la chaleur spécifique C de l'équation

$$CP(T - t) = pL.$$

M. Bunsen a observé qu'une corbeille en toile métallique de platine, garnie intérieurement d'une feuille mince de platine, est susceptible de conserver plusieurs décigrammes d'eau sans en laisser écouler une seule goutte. Si le corps sur lequel on veut expérimenter est placé dans cette corbeille et introduit froid dans l'étuve à vapeur, de l'eau se condense sur le platine et l'augmentation de poids de la corbeille est précisément p. Pourvu que le poids du corps ne dépasse pas une trentaine de grammes, il n'y a aucune perte d'eau de condensation.

Mais on ne peut songer à transporter la corbeille hors de l'étuve pour opérer la pesée. M. Bunsen a réussi à vaincre toutes les difficultés de la manière suivante : l'étuve présente un orifice libre O que l'on dispose au-dessous de l'un des plateaux de la balance et par lequel passe le fil de suspension ; mais il faut empêcher que la vapeur s'échappant de l'étuve ne vienne se condenser sur le fil et sur la balance elle-même. Un tube vertical, dans lequel brûle un bec de gaz, forme cheminée d'appel, est coudé à sa partie inférieure et terminé par un orifice O′ placé un peu au-dessus et à côté de l'orifice O de l'étuve. En réglant convenablement le bec de gaz toute la vapeur est aspirée dans la cheminée, et un courant d'air lent, à la température de la salle, circule horizontalement entre l'étuve et la base de la balance.

M. Bunsen a ainsi mesuré la chaleur spécifique moyenne du platine entre 8° et 100° et trouvé les nombres suivants :

0,03234,
0,03282,
0,03265,
0,03269,
0,03253.

La moyenne 0,03260 ne diffère que de $\frac{1}{100}$ de la chaleur spécifique moyenne du platine 0,0323 déterminée par M. Violle entre 0° et 100°.

M. Bunsen a aussi mesuré, entre les mêmes limites de température (8° et 100°), la chaleur spécifique moyenne du verre et celle de l'eau. Pour cette dernière, il a trouvé 0,9992.

E. Bouty.

G. QUINCKE. — Ueber anomale Erscheinungen bei dielectrischen Flüssigkeiten, besonders bei Rapsöl (Phénomènes anormaux présentés par les liquides diélectriques, en particulier par l'huile de colza); *Wied. Ann.*, t. XXXII, p. 530; 1887).

1. Dans un Mémoire antérieur (¹), M. Quincke a mesuré les constantes diélectriques de liquides isolants par trois méthodes consistant : la première, à comparer la capacité d'un même condensateur à lame d'air et à lame diélectrique; la deuxième, à mesurer l'attraction des plateaux de ce condensateur dans l'air et dans le diélectrique; enfin la troisième, à déterminer l'excès de pression d'une bulle d'air logée entre les plateaux du condensateur au milieu de la masse diélectrique, selon que le condensateur est ou non chargé. La deuxième et la troisième méthode avaient fourni des résultats en général concordants, la première méthode des nombres un peu plus faibles.

M. Quincke montre aujourd'hui que, si l'on tient compte de la capacité des pièces employées dans la première méthode pour décharger le condensateur à travers un galvanomètre, cette anomalie disparaît en général. Dans les Tableaux suivants, (K) et K_p désignent respectivement les valeurs de la constante diélectrique obtenues par la première et la deuxième méthode.

Substances.	(K).	K_p.	$\frac{K_p}{(K)}$.
Éther (²)	4,211	4,394	1,042
	4,277	4,515	1,055
Sulfure de carbone	2,561	2,571	1,004
Benzine	2,347	2,306	0,985
Essence de térébenthine	2,187	2,271	1,039
Pétrole	1,982	2,049	1,026

Seule, l'huile de colza présente une exception remarquable. Pour ce corps, les trois méthodes ont fourni des valeurs (K), K_p, K_s assez écartées

$$(K) = 2,927,$$
$$K_p = 2,561,$$
$$K_s = 3,203.$$

(¹) Quincke, *Wied. Ann.*, t. XIX, p. 705, 1883; t. XXVIII, p. 529; 1886. (Voir *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. III, p. 97, et t. VI, p. 549.)

(²) Conservé longtemps sur de la chaux de marbre et récemment distillé. L'éther pur ordinaire donne de graves irrégularités.

L'éther qui présente la plus grande constante diélectrique (4,360 en moyenne) possède le moindre indice de réfraction (1,352). Il est d'ailleurs impossible d'attribuer à l'éther un indice supérieur à 2 pour les radiations infra-rouges. M. Quincke s'en est assuré par des expériences directes. La loi de Maxwell, $n = \sqrt{K}$, n'est donc pas acceptable.

2. Le chloroforme présente une double réfraction électrique négative, à peu près égale à la double réfraction positive du sulfure de carbone. C'est le corps dont la double réfraction négative est la plus grande.

E. Bouty.

A. OBERBECK. — Ueber die electromotorischen Kräfte dünner Schichten und ihre Beziehungen zur Molecularphysik (Forces électromotrices de couches minces; leur relation à la physique moléculaire); *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 337; 1887.

On recouvre une lame de platine d'un dépôt électrolytique mince et homogène, et l'on cherche à partir de quelle épaisseur la force électromotrice du couple platine recouvert | liquide | platine se confond avec la force électromotrice du couple correspondant métal | liquide | platine. Il revient au même de déterminer à partir de quelle épaisseur de métal le premier de ces deux couples présente une force électromotrice invariable.

Pour évaluer l'épaisseur d'un dépôt, il suffit de connaître l'intensité du courant qui le produit, la durée de son passage et l'équivalent du métal employé.

Les expériences de M. Oberbeck ont porté sur le zinc, le cadmium et le cuivre. Elles ont donné en moyenne, pour les épaisseurs minima cherchées, les nombres suivants :

	mm
Zinc	$2,55.10^{-6}$
Cadmium	$1,73.10^{-6}$
Cuivre	$0,71.10^{-6}$

Ces épaisseurs sont de l'ordre de grandeur du millionième de millimètre.

On peut chercher de même l'épaisseur de la couche d'hydrogène qui donne au platine une polarisation déterminée; *en supposant*

que l'hydrogène conserve la densité qu'il possède à l'état gazeux, on trouve ainsi :

Polarisation en daniells.	Épaisseur.
	mm
0,51	125.10^{-6}
0,42	636.10^{-6}
0,36	313.10^{-6}

Ce sont des nombres du même ordre de grandeur que les précédents. Si l'on supposait l'hydrogène à l'état liquide, on trouverait des nombres d'un ordre très inférieur.

Il y a lieu de remarquer que les recherches tentées dans le but de fixer la grandeur des distances moléculaires donnent toujours des valeurs de un à quelques dix-millionièmes de millimètre.

On doit en conclure qu'*une couche métallique mince se comporte, au point de vue de la production des forces électromotrices, comme le ferait une couche épaisse, alors même que cette couche mince ne contienne qu'un petit nombre de molécules superposées.* E. Bouty.

A. EBELING. — Ueber die electromotorische Kraft einiger Thermoelemente aus Metallen und den Lösungen ihrer Salze (Forces électromotrices thermoélectriques entre quelques métaux et les dissolutions de leurs sels); *Wied. Ann.*, t. XXX, p. 530; 1887.

Le Tableau suivant résume les résultats obtenus par M. Ebeling. P est le poids de sel pour 100 de la dissolution; les forces électromotrices se rapportent à une différence de température de 20° et sont exprimées en fonction de la force électromotrice d'un élément au calomel $Zn|ZnCl^2 - Hg^2Cl^2|Hg$. Celle-ci à 20° vaut, d'après l'auteur, 10542.10^4 C.G.S ou $1^{volt},0543$.

P.	$Cu\|CuSO^4$.	$Cu\|CuAz^2O^6$.	$Zn\|ZnSO^4$.	$Zn\|ZnAz^2O^6$.	$Zn\|ZnCl^2$.
69	»	»	»	»	0,00368
60	»	»	»	»	0,00813
55	»	»	»	»	0,01001
50	»	»	»	»	0,01066
45	»	»	»	»	0,01086
40	»	»	»	»	0,01064
35	»	0,01094	»	0,01474	0,01045
30	»	0,01163	0,01466	0,01710	0,01018
25	»	0,01219	0,01484	0,02027	0,00995
20	0,01530	0,01209	0,01517	0,01629	0,00971
15	0,01360	0,01109	0,01514	0,01732	0,00951
10	0,01100	0,01137	0,01495	0,02438	0,01029
5	»	0,01130	0,01465	0,02238	0,01129

Pour le cuivre en présence de l'azotate de cuivre, la force électromotrice se montre très peu variable avec la concentration : elle a pour valeur moyenne 0,01152. La même valeur convient à peu près aux dissolutions étendues de sulfate de cuivre, mais non aux plus concentrées.

Pour le zinc amalgamé et le sulfate de zinc la force électromotrice, peu variable avec la concentration, est en moyenne 0,01490. L'azotate et surtout le chlorure de zinc fournissent des valeurs variant largement avec la concentration.

M. Ebeling croit remarquer une concordance entre les valeurs de la concentration qui, pour chaque sel, correspondent au maximum de la force électromotrice thermoélectrique mesurée par lui, et de la résistance mesurée par MM. F. Kohlrausch, Long et Freund.

Si l'on compare les résultats de M. Ebeling avec ceux que j'ai obtenus en 1880 (¹), on trouve une concordance parfaite pour le cas du zinc amalgamé en présence du sulfate de zinc. Cette concordance ne se maintient pas pour les autres sels.

Je ferai observer à ce sujet que, d'après la disposition employée par M. Ebeling, l'altération des électrodes au contact du sel a pu jouer dans ses expériences un rôle qui était écarté dans les miennes par l'emploi de l'électromètre de Lippmann, d'électrodes de surface extrêmement petite, et de résistances énormes intercalées dans le circuit.

E. Bouty.

(¹) Bouty, *Journal de Physique*, 1re série, t. IX, p. 229.

IL NUOVO CIMENTO.

T. XXI et XXII, 1887.

A. RIGHI. — Étude sur la polarisation rotatoire magnétique, t. XXI, p. 36.

L'auteur, en confirmant les idées de M. Gouy, démontre dans ce Mémoire que, pour rendre compte de l'expérience de Fresnel désignée sous le nom d'*expérience du biprisme,* il n'est pas nécessaire d'admettre l'hypothèse de la double réfraction circulaire : il suffit de considérer comme un fait expérimental la rotation que le quartz fait subir aux vibrations. M. Righi en déduit qu'il n'existe aucune preuve de la double réfraction circulaire, et il démontre mathématiquement que, même en faisant varier la largeur de la fente placée devant le biprisme, on n'obtient aucune épreuve de ladite hypothèse.

L'auteur s'est proposé de démontrer l'existence des deux rayons circulaires inverses qui traversent les corps doués de pouvoir rotatoire, avec des vitesses différentes ; il démontre que le rayon rectiligne réfracté ou réfléchi doit devenir elliptique. Il calcule cependant que, dans les deux cas, l'ellipse, même pour le quartz, se rapproche sensiblement de la ligne droite, et il se sert alors de la rotation de la lumière transmise par une lame mince de fer, placée dans un champ magnétique, rotation qui, selon M. Kundt, est très grande relativement à l'épaisseur de la lame. Au moyen d'un polariscope construit par l'auteur avec une lame de mica, il trouva en effet que la lumière transmise par le fer dans le champ magnétique est elliptique ; le rapport des longueurs des axes, dans une détermination de l'auteur, fut 0,00436. Cette expérience semble donc, sinon démontrer, du moins faire retenir comme très probable le fait physique de la double réfraction dans les corps doués de pouvoir rotatoire magnétique.

Pour ce qui regarde la forme de la surface de l'onde, l'auteur examine les travaux de M. Cornu et de M. Fleischl. M. Cornu admet qu'elle est formée par deux sphères et que cette forme est d'accord avec la loi de Verdet, ce qui, selon M. Righi, ne l'est qu'approximativement. M. Fleischl admet, au contraire, que la surface d'onde est formée par deux ellipsoïdes, qui se coupent

suivant une circonférence, et que la loi de Verdet conduit à une surface formée de deux sphères et n'est qu'approchée. Selon M. Righi, la surface d'onde formée par deux ellipsoïdes satisfait rigoureusement à la loi de Verdet. Si le rayon pénètre normalement dans une surface du corps oblique à la direction de la force magnétique, les deux rayons réfractés forment des angles égaux avec le rayon incident.

L'auteur a fait, de même, des expériences dans le cas de l'incidence oblique, en vérifiant d'une manière satisfaisante les formules qu'il établit.

G. JAÉ. — Sur la variation de la résistance électrique de l'antimoine et du cobalt dans le champ magnétique, t. XXI, p. 54.

L'auteur a étudié la variation de résistance électrique de l'antimoine et du cobalt, dans un champ magnétique, par une méthode très analogue à celle de MM. Matthiessen et Hockin. L'antimoine a donné toujours une augmentation de résistance, que la direction du courant soit parallèle ou perpendiculaire à la direction des lignes de force; dans le dernier cas elle est un peu plus grande. Ses résultats ont été confirmés par M. Goldhammer. Pour le cobalt on a obtenu une diminution de résistance lorsque la direction du courant est perpendiculaire à la direction des lignes de force, une augmentation lorsqu'elle est parallèle.

A. SANDRUCCI. — Considérations sur les chaleurs spécifiques en relation avec la capacité calorifique absolue et la vitesse moléculaire, t. XXI, p. 121.

En comparant deux équations théoriques, l'une de Dupré et l'autre de M. Zeuner, l'auteur déduit que dans la plupart des liquides le travail interne correspondant à un échauffement est négatif, c'est-à-dire que ces corps, lorsqu'on les chauffe, cèdent de la chaleur. Un tel résultat semble étrange, même à l'auteur.

A. ROITI. — Mesure absolue de quelques condensateurs, t. XXI, p. 137.

L'auteur décrit plusieurs essais faits sur des condensateurs fabriqués en Suisse. Ces essais furent exécutés sur la demande du Comité de l'Exposition universelle d'Anvers : avec ces condensa-

teurs l'auteur mesure la capacité relative des diverses fractions, la résistance apparente relative, la capacité absolue, par la méthode de MM. J.-J. Thomson et Glazebrook et par une autre méthode imaginée par l'auteur; et enfin les variations de la résistance apparente avec le temps. Les mesures faites avec la méthode de MM. Thomson et Glazebrook présentent un léger désaccord avec les mesures exécutées par la méthode de l'auteur. Il explique ces divergences par la pénétration des charges qui duraient respectivement $\frac{1}{200}$ de seconde dans la première méthode et $\frac{1}{14}$ de seconde dans la deuxième. En effet, on constata que la résistance apparente variait avec le temps d'une manière très différente dans les condensateurs à examiner et dans les condensateurs auxiliaires. L'auteur conclut de ses essais que, spécialement eu égard à leur prix peu élevé, les condensateurs qu'il a examinés peuvent être utilement employés.

P. CARDANI et J. TOMASINI. — Sur la chaleur spécifique de l'eau surfondue, t. XXI, p. 185.

Les auteurs ont déterminé la chaleur spécifique de l'eau surfondue à des températures comprises entre — 6° et — 10°. Ils ont employé une méthode très ingénieuse, mais malheureusement sujette à des causes d'erreurs que les auteurs reconnaissent et examinent en détail.

Ils ont obtenu les valeurs suivantes, qu'ils donnent avec réserve :

Chaleur spécifique moyenne entre				— 6°,52 et 0°....	0,953
»	»	»	»	— 8,09 et 0....	0,961
»	»	»	»	— 9,47 et 0....	0,962
»	»	»	»	— 10,67 et 0....	0,985

Il y aurait un minimum dans la chaleur spécifique de l'eau entre — 6° et 6°. Les auteurs croient que l'existence de ce minimum ne peut être attribuée aux erreurs inhérentes à leur appareil.

A. RIGHI. — Sur les phénomènes qui se produisent par la superposition de deux réseaux et sur quelques applications de ces phénomènes, t. XXI, p. 203.

L'auteur a étudié les franges produites par la superposition de deux réseaux dont les lignes forment entre elles un petit angle. Il

donne la théorie du phénomène et décrit des expériences nombreuses et détaillées qui la vérifient.

Il applique l'étude de ces franges à l'examen de la perfection d'une vis micrométrique, à l'étude de l'achromatisme d'un système optique, et à la mesure des déplacements très petits.

A. BATTELLI. — Sur le phénomène Thomson, t. XXI, p. 228, et t. XXII, p. 157.
Sur le phénomène Thomson dans le plomb, t. XXI, p. 250.

Par une méthode expérimentale analogue à celle qui a été employée par M. Le Roux, mais plus précise, l'auteur a exécuté des recherches sur le phénomène de Thomson. Il a trouvé que, pour tous les métaux essayés, la quantité de chaleur transportée électriquement est proportionnelle à l'intensité du courant, et que, excepté pour le fer, elle est proportionnelle à la température absolue. On a donc

$$\varepsilon = a\mathrm{T}i;$$

i est l'intensité du courant; T la température absolue et a un coefficient constant. Si i est exprimé en unités C.G.S., et ε en petites calories, on a pour les divers métaux les valeurs de a qui suivent :

Cadmium..................	$a = 3{,}678 \times 10^{-8}$
Antimoine................	$a = 7{,}081 \times 10^{-8}$
Bismuth..................	$a = -3{,}909 \times 10^{-8}$
Packfong.................	$a = -2{,}560 \times 10^{-8}$
Bismuth de E. B..........	$a = 10{,}002 \times 10^{-8}$

G.-P. GRIMALDI. — Sur les actions thermomagnétiques de MM. Ettingshausen et Nernst, t. XXII, p. 5.

J'ai démontré dans cette Note que l'*action thermomagnétique transversale* de MM. Ettingshausen et Nernst ne peut pas être confondue, ainsi que l'ont pensé MM. Goldhammer et Righi, avec la rotation des isothermes découverte par MM. Righi et Leduc dans une plaque de bismuth placée dans un champ magnétique normalement aux lignes de force.

L'action thermomagnétique longitudinale est un fait complexe dû aux variations de conductibilité calorifique et de pouvoir thermo-électrique que le magnétisme produit dans le bismuth.

J. MAGRINI. — Un cas paradoxal d'induction électrodynamique, t. XXII, p. 42.

Il résulterait des expériences de MM. Ayrton, Perry et de M. Bosanquet, que le coefficient d'induction d'un électro-aimant rectiligne est plus grand que celui d'un électro-aimant circulaire, ce qui est contraire à la théorie. L'auteur démontre d'une manière évidente que ce phénomène est dû au magnétisme résiduel, qui est plus petit dans le premier cas, et plus grand dans le deuxième.

R.-J. PITONE. — Sur l'état électrique induit sur un disque ou sur une sphère métallique en rotation, t. XXII, p. 45.

L'auteur a exécuté des expériences beaucoup plus précises et plus étendues que celles de Matteucci, et en a obtenu des résultats qui ne confirment pas les calculs de M. Jochmann.

A. STEFANI. — Sur plusieurs expériences sur la mesure de l'intensité du son; t. XXII, p. 97.

L'auteur a fait des expériences pour déterminer la relation qui existe entre l'intensité du son rendu par une lame métallique sur laquelle on fait tomber un poids et la force vive de la chute. De ces expériences résulte que l'intensité du son appréciée à l'oreille est proportionnelle à l'amplitude de la vibration plutôt qu'à son carré. Pour les détails nous devons renvoyer le lecteur au Mémoire complet, où le sujet est traité d'une manière très satisfaisante, tant au point de vue mathématique qu'au point de vue expérimental.

L. PALMIERI. — Sur l'électricité qui se montre dans la formation du brouillard, t. XXII, p. 10.

A propos de plusieurs expériences de M. Firmin Laroque, t. XXII, p. 34.

Note sur le développement de l'électricité négative produite par la pluie tombée sur le lieu d'observation, t. XII, p. 40.

Note sur les conditions nécessaires pour la production de l'électricité par l'évaporation, t. XXII, p. 249.

Dans ces derniers Mémoires l'auteur décrit des expériences à l'appui de sa théorie sur la production de l'électricité atmosphérique et répond à des critiques dont elles ont été l'objet à l'étranger.

L. PALMIERI. — Origine des variations d'intensité des piles sèches, t. XXII, 217.

L'auteur démontre les avantages que l'on a à bien isoler les piles sèches, en évitant le contact des disques avec l'enveloppe de verre. G.-P. GRIMALDI.

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ PHYSICO-CHIMIQUE RUSSE.

Tome XIX, 1887 (suite).

A. SOKOLOFF. — Recherches expérimentales sur les oscillations électriques dans les liquides, p. 191-227, 249-297 et 339-432.

L'étude des Mémoires de Helmholtz, Varley, Herwig, Colley, Blondlot, Bartoli et Oberbeck, sur la polarisation galvanique produite par des forces électromotrices faibles, a conduit l'auteur à la conclusion que cette question est loin d'être résolue. Le seul fait bien constaté, c'est l'accroissement de la capacité électrique du voltamètre pour les valeurs croissantes de la force électromotrice du courant polarisant. Ni la valeur absolue de la capacité initiale de polarisation, ni l'influence des dimensions du voltamètre, ni celle de la composition chimique du liquide et des métaux dont il est constitué, n'est connue.

En discutant le phénomène de plus près, l'auteur s'assure que le voltamètre est le siège d'au moins quatre actions secondaires, indépendantes les unes des autres, notamment : 1° la décomposition temporaire de l'eau, suivie de l'absorption partielle des produits par le platine ; 2° la convection et l'absorption des gaz polarisés dans la masse du platine ; 3° la formation des peroxydes avec le concours de l'oxygène de l'air, renfermé dans le voltamètre ; 4° la convection de l'oxygène neutre de la cathode à l'anode. Tous ces phénomènes peuvent se prolonger indéfiniment et l'absorption positive ou négative d'électricité dont ils sont la cause s'ajoute à celle qui constitue pour les conditions de l'expérience la capacité de polarisation proprement dite. C'est la capacité du voltamètre, C, c'est-à-dire la quantité d'électricité q qu'il faut lui commu-

niquer pour le charger à un potentiel e, égal à l'unité, ou, plus expressément, $C = \frac{dq}{de}$, que l'on observe, et c'est la capacité de polarisation proprement dite que l'on cherche.

La quantité d'électricité absorbée par les actions secondaires du voltamètre étant une fonction du temps, il est évident qu'en cherchant à diminuer leur intensité et en réduisant la durée de la charge, on s'approche d'autant plus d'une capacité limite du voltamètre que l'on peut considérer comme identique à la capacité de polarisation cherchée. C'est aux *oscillations électriques,* si bien étudiées par M. Schiller, et au pendule interrupteur de Helmholtz, comme moyen de les reproduire et de les étudier, que l'auteur a eu recours pour réaliser son idée.

Les résultats obtenus ont confirmé la supposition de l'auteur que, contrairement à l'opinion généralement admise, la capacité du voltamètre à électrodes en platine est une fonction de la durée et du mode de sa charge, quelle que soit la nature chimique de l'électrolyte. Quand la durée de la charge croît, la capacité augmente toujours, vite au début, et de plus en plus lentement dans la suite. L'intensité de la force électromotrice de polarisation, ainsi que son signe, ont une grande influence sur la capacité du voltamètre. La capacité croît plus que proportionnellement à la force électromotrice; mais à la limite inférieure elle tend à devenir indépendante du signe et de l'intensité de cette force, quoique sa valeur reste variable et dépendante de la durée et du mode de charge ainsi que de la composition chimique du liquide. L'auteur est parvenu à diminuer la durée de la charge jusqu'à $\frac{1}{31000}$ de seconde et à réduire la valeur absolue de la capacité correspondante du voltamètre à H^2SO^4 à $0^{\text{microf}},027$ pour 1^{mmq}, valeur que l'on peut considérer provisoirement comme une limite supérieure, peu exacte, de la capacité de polarisation. La vraie valeur de cette quantité doit être beaucoup moindre, car la présence de l'hydrogène et de l'oxygène sur les électrodes, même en quantité excessivement faible, augmente notablement la capacité du voltamètre. Un voltamètre à électrodes en or se comporte de même, mais la valeur absolue de sa capacité minima a été trouvée à peu près deux fois plus grande que pour le platine.

D. LATSCHINOFF. — Sur une nouvelle manière d'opérer le calibrage d'un galvanomètre à l'aide du voltamètre, p. 227-233.

La quantité de diverses matières voltamétriques décomposées par un courant de 1 ampère pendant une minute étant connue, l'auteur calcule le temps nécessaire pour qu'un tel courant produise 1^{gr} de cuivre ou 10^{cc} d'hydrogène. Si l'on fait agir un courant quelconque sur le voltamètre pendant ce laps de temps, le nombre de grammes de cuivre déposé ou de dizaines de centimètres cubes d'hydrogène produit donnera l'intensité de ce courant, en ampères, sans aucun calcul.

J. BORGMAN. — Expériences sur la propagation du courant électrique dans l'air (suite, voir *Journ. de Phys.*, t. II, p. 224), p. 178, 237-334.

L'auteur commence par la discussion du Mémoire de MM. v. Obermayer et Ritter, v. Pichler *Sur la décharge de l'électricité de haute tension par les pointes,* publié dans les *Wiener Berichte* de 1886. Ces physiciens ont opéré dans des conditions semblables à celles des expériences de M. Borgman; ils ont mesuré à l'aide du galvanomètre le courant de décharge continue de huit grandes bouteilles de Leyde, combinées en cascade et alimentées par des machines électrophoriques. La décharge a eu lieu entre une plaque ou une toile métallique et quelques pointes, à une distance variant de $0^m,01$ à $0^m,40$. Les résultats, conformes en somme à ceux de M. Borgman, en diffèrent dans le cas suivant : à courant constant, le potentiel des pointes a été trouvé moindre quand elles sont chargées d'électricité positive que pour la charge négative.

En outre, l'observation de la vitesse du *vent électrique* causé par la décharge montra que cette vitesse croît presque proportionnellement à l'intensité du courant.

M. Blondlot a aussi constaté (1) que l'air commence à conduire l'électricité seulement à la température du rouge, et que les électrodes ne présentent aucune polarisation pendant le passage de ce

(1) Voir *Journ. de Phys.*, p. 109; 1887.

courant, qui ne suit pas la loi de Ohm. Ces deux observations donnant une grande probabilité à la supposition que le courant qui passe par l'air à la température ordinaire est simplement un courant de convection, l'auteur discute longuement cette supposition et trouve plus probable l'hypothèse connue d'Edlund, basée sur l'existence de la conductilité des gaz et d'une sorte de polarisation des électrodes.

Les expériences nouvelles de M. Borgman se sont portées en premier lieu sur la différence de potentiels nécessaire pour produire le même courant à l'aide d'une flamme anode ou d'une flamme cathode, et ont démontré indubitablement qu'elle est plus grande dans le premier cas que dans le second, contrairement au résultat de MM. Obermayer et Pichler. Le potentiel a été mesuré par un électromètre à longue échelle de Thomson. La machine Voss-Töppler a été mise en mouvement uniforme par une petite machine Gramme, alimentée par quelques éléments Daniell; une des électrodes de la machine Voss communiquait au sol et l'autre était reliée par un câble isolé avec un galvanomètre Wiedemann, placé dans une chambre voisine. L'autre bout du fil galvanométrique était relié à un brûleur Bunsen isolé; la flamme d'une lampe à alcool, placée toujours à la même hauteur que le brûleur, mais à des distances variables, formait le point de dérivation du circuit d'un deuxième galvanomètre, relié au sol. Cet arrangement d'appareils a donné la possibilité de constater les faits suivants :

Le rapport des intensités des courants des deux galvanomètres reste constant quand on change la valeur du courant principal, son sens ou la distance de la lampe au brûleur, mais l'intensité de chacun de ces courants change à peu près en raison inverse du carré de cette distance.

Si l'on recouvre la lampe à alcool d'un cylindre en toile métallique non isolé, le courant est affaibli notablement; mais cet affaiblissement est le même pour une toile à mailles serrées ou larges.

A l'aide de deux petites flammes, reliées aux deux bouts du fil du deuxième galvanomètre, on pouvait rechercher facilement les lieux d'égal potentiel dans l'espace entre la flamme du brûleur Bunsen et celle de la lampe à alcool communiquant pour cette fois directement à la terre, et constater qu'il ne se déplace point

si l'on change le sens du courant. Mais tout change si la flamme de la lampe à alcool est éteinte. Au-dessus du plan horizontal contenant les deux flammes, le potentiel change moins pour un même déplacement vertical qu'au-dessus.

P. SOMOFF. — Sur le degré de liberté du mouvement d'un circuit cinématique, p. 443-477.

M. Reuleaux a posé, dans son Ouvrage capital *la Cinématique théorique,* le vrai principe de la classification naturelle des mécanismes, en considérant comme base un système de corps solides, le *circuit ou chaîne cinématique,* liés entre eux de manière à laisser à chaque membre un ou plusieurs degrés de liberté du mouvement. Le degré de liberté du mouvement est le nombre de paramètres déterminant chaque déplacement du système. Pour qu'un circuit cinématique puisse servir de mécanisme, chaque point de ce système doit décrire une trajectoire définie quand un de ses membres est fixé invariablement, c'est-à-dire qu'aucun de ses membres ne peut posséder plus de 1° de liberté.

M. Reuleaux et ses continuateurs n'ont pas réussi à formuler nettement le critérium général auquel on peut juger si un circuit cinématique quelconque est un mécanisme ou non. Ce n'est qu'à l'aide de raisonnements divers et souvent compliqués qu'ils arrivent au but dans chaque cas particulier.

L'auteur a trouvé ce critérium en cherchant à déterminer les degrés de liberté de chaque membre d'un circuit cinématique, ainsi que de tout le système dans son ensemble. Par exemple, un circuit cinématique simple et complet sera, d'après lui, un mécanisme, si le nombre de ses membres surpasse d'une unité le degré de liberté du mouvement de chacun de ses membres, pris isolément. La règle devient plus compliquée si le degré de liberté de tous les membres n'est pas l'unité, mais si quelques-uns d'eux possèdent un excès en comparaison des autres. Dans ce cas le circuit est un mécanisme quand le nombre de ses membres est égal au degré de liberté de chaque membre pris séparément, augmenté d'une unité et diminué de la somme de tous les excès. Après avoir discuté le problème général, l'auteur applique sa solution à plusieurs cas particuliers.

W. ROSENBERG. — Expériences pour démontrer l'influence de l'angle d'incidence de la lumière sur la couleur des corps, p. 477-481.

A l'incidence rasante tout corps poli paraît blanc et toute surface dépolie paraît noire, parce que la lumière est réfléchie sans avoir pénétré la surface. Le contraste seul suffit pour tromper notre jugement.

Pour démontrer ces faits connus, l'auteur colle à l'intérieur d'un tube de carton, de $0^m,50$ de long et de $0^m,03$ à $0^m,04$ de diamètre, du papier de diverses couleurs. Par exemple, la moitié du tube recouverte de papier noir luisant paraît blanche en comparaison de la moitié recouverte de papier blanc mat.

Un deuxième appareil consiste en un tube et une planchette réunie avec lui à la manière du miroir d'un appareil polarisant.

La planchette recouverte de papier blanc mat paraît noire, si elle est éclairée par la lumière d'une lampe, à l'incidence rasante, en dépit d'une assez forte lumière diffuse. La couleur propre du papier apparaît si l'on intercepte les rayons directs de la lampe. W. LERMANTOFF.

F. STREINTZ. — Ueber die Electromotorische Gegenkraft des Aluminiumvoltameters (Force contre-électromotrice du voltamètre à aluminium); *Wied. Ann.*, t. XXXIV, p. 751; 1888.

Lorsqu'on fait passer un courant dans un voltamètre à lames d'aluminium, on remarque que la polarisation de l'anode peut monter jusqu'à 17 volts et au delà et que cette polarisation diminue très brusquement quand on supprime le courant polarisant. Dans ces conditions l'anode se couvre d'une couche très mince d'oxyde mauvais conducteur; on est donc conduit à penser qu'on a affaire à un condensateur formé par l'anode, la couche d'oxyde et le liquide électrolytique. Si ensuite on réunit l'anode à la terre par l'intermédiaire d'un galvanomètre, on observe une déviation brusque, correspondant à une polarisation diélectrique, et une déviation qui diminue peu à peu et correspond à la polarisation électrolytique.

On peut se demander si les autres métaux ne se comportent pas comme l'aluminium : on sait, en effet, que la diminution brusque de polarisation qui suit l'ouverture du courant polarisant rappelle la décharge d'un condensateur; la couche isolante pour les métaux non attaqués, tels que le platine, serait formée par l'enveloppe gazeuse. Les expériences de M. Fromme (1) confirment cette opinion. Il constate en effet que la polarisation d'une anode de platine dans l'acide sulfurique étendu peut s'élever au delà de 4^{dlls},3; lorsqu'on diminue sa surface, la cathode ne présente rien de semblable. Dans ce cas, la plaque se recouvre d'une couche de gaz d'autant plus épaisse que sa surface est plus petite et le plus lourd des ions reste plus fortement adhérent que l'autre.

Il serait utile, pour confirmer cette hypothèse, d'étudier la polarisation produite par différents gaz et sa variation après l'ouverture du courant polarisant.

M. Ducretet avait déjà signalé cette grande résistance d'un voltamètre à anode d'aluminium et indiqué quelques applications possibles (2). C. Daguenet.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Annales de Chimie et de Physique.

6e série, t. XV; novembre 1888.

Th. Vautier. — *Recherches expérimentales sur la vitesse d'écoulement des liquides par un orifice à mince paroi*, p. 289.

F.-M. Raoult. — *Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther*, p. 375.

Philosophical Magazine.

5e série, t. XXVI; novembre 1888.

C. Barus. — *Recuit séculaire de l'acier trempé dur, opéré à froid*, p. 397.

---

(1) *Wied. Ann.*, t. XXXIII, p. 80.

(2) *Journal de Physique*, 1re série, t. IV, p. 84.

SIR W. THOMSON. — *Sur la réflexion et la réfraction de la lumière*, p. 414.

O. HEASIVIDE. — *Sur les ondes électromagnétiques, et sur les vibrations forcées des systèmes électromagnétiques*, p. 434.

A. TANAKADATÉ. — *Intensité moyenne de l'aimantation de barres de fer doux de diverse longueur dans un champ magnétique*, p. 450.

T.-H. BLAKESLEY. — *Nouveau baromètre appele l'*Amphisbœna, p. 458.

Wiedemann's Annalen.

T. XXXV, n° 9; 1888.

O. WEINER. — *Polarisation circulaire et double réfraction*, p. 1.

W. WEDDING. — *Rotation électromagnétique du plan de polarisation dans le verre dilaté*, p. 25.

W. WIEN. — *Sur la transparence des métaux*, p. 48.

P. MOLENBROEK. — *Sur la théorie des veines liquides*, p. 62.

W. VOIGT. — *Sur la réflexion et la réfraction de la lumière sur des couches de milieux isotropes absorbants*, p. 76.

A. GLEICHEN. — *Théorie générale de la réfraction de faisceaux lumineux plans*, p. 100.

R. NAHRWOLD. — *Développement d'électricité sur un fil de platine incandescent*, p. 107.

K. WESENDONCK. — *Conditions auxquelles doivent satisfaire les constantes d'élasticité pour que les problèmes d'élasticité n'admettent qu'une solution*, p. 121.

F. HIMSTEDT. — *Évaluation de la capacité d'un condensateur à anneau de garde en mesure absolue électromagnétique*, p. 126.

H.-E.-J.-G. DU BOIS. — *Susceptibilité et constante de Verdet des liquides*, p. 137.

C. LA ROCHE. — *Recherches sur l'aimantation de plaques elliptiques et rectangulaires de fer doux*, p. 168.

E. DORN. — *Mouvement d'un aimant à l'intérieur d'un cadre multiplicateur amortissant*, p. 189.

B. GALITZINE. — *Influence de la courbure de la surface d'un liquide sur la force élastique de sa vapeur*, p. 200.

N° 10.

E. WIEDEMANN et H. ÉBERT. — *Sur les décharges électriques dans les gaz et dans les flammes*, p. 209.

W.-C. RÖNTGEN. — *Force électrodynamique développée par le déplacement d'un diélectrique dans un champ électrique uniforme*, p. 264.

E. DORN. — *Influence du magnétisme induit dans les aimants d'acier sur quelques méthodes d'observation*, p. 270.

E. DORN. — *Manière dont se comportent des barreaux d'acier trempés dur et fortement aimantés, sous l'influence de faibles forces magnétiques*, p. 275.

L. ARONS. — *Sur le résidu électrique*, p. 291.

S. LINDECK. — *Force électromotrice des amalgames*, p. 311.

F. STENGER. — *Sur les lois du magnétisme des cristaux*, p. 331.

P. VOLKMANN. — *Démonstration simple de l'expression du potentiel de l'éther lumineux proposée par Green*, p. 354.

K.-E.-F. SCHMIDT. — *Théorie du compensateur de Babinet*, p. 360.

W. VOIGT. — *Théorie de la lumière dans les milieux en mouvement*, p. 370.

S. KALISCHER. — *Remarques à propos des Mémoires de M. von Uljanin* Sur la modification photo-électrique du sélénium, *et de M. Righi* Sur la force électromotrice du sélénium, p. 397.

K. EXNER. — *Remarques à propos du Mémoire de M. Ébert:* Méthode des interférences d'ordre élevé, etc., p. 400.

N° 11.

A. WINKELMANN. — *Sur l'évaporation des diverses parties d'une surface libre sphérique*, p. 401.

H. HESS. — *Sur la chaleur spécifique de quelques composés organiques solides*, p. 410.

F. FUCHS. — *Étude de la loi de compressibilité des gaz pour de faibles pressions*, p. 430.

K. WESENDONCK. — *Sur la conductibilité électrique des espaces vides*, p. 450.

E. WARBURG et F. TEGETMEIER. — *Sur la conductibilité électrique du cristal de roche*, p. 455.

B. v. TIETZEN-HENNIG. — *Sur des électrolytes qui paraissent solides*, p. 467.

F. REHKUH. — *Résidu élastique de l'argent, du verre, du cuivre, de l'or et du platine; sa variation avec la température*, p. 476.

G. DE METZ. — *Double réfraction temporaire de la lumière dans les liquides tournants*, p. 497.

P. DRUDE. — *Comparaison de la théorie de la réflexion métallique de Cauchy à celle de Voigt*, p. 508.

W. VOIGT. — *Théorie de la lumière dans les milieux en mouvement*, p. 524.

CH. LUDECKING. — *Propriétés physiques des dissolutions de colloïdes*, p. 552.

J.-C. PURTHNER. — *Nouvelle méthode pour la mesure de la résistance des électrolytes*, p. 558.

TABLE DES MATIÈRES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

TABLE PAR NOMS D'AUTEURS

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LE SEPTIÈME VOLUME

DE LA 2e SÉRIE (1).

Les titres des Mémoires sont donnés en abrégé. Le premier nombre inscrit à la suite de chaque Mémoire désigne le volume; le second désigne la page.

(1) La Table des Tomes I, II et III est à la fin du Tome III; la Table des Tomes IV, V et VI est à la fin du Tome VI.

FIN DE LA TABLE PAR NOMS D'AUTEURS.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES
DU TOME VII
DE LA 2e SÉRIE (1).

Mécanique et Pesanteur.

Actions moléculaires. — Phénomènes physico-chimiques.

---

(1) La Table des Tomes I, II, III est à la fin du Tome III; la Table des Tomes IV, V et VI, à la fin du Tome VI.

Acoustique.

Chaleur.

Optique. — Radiations.

Électricité et magnétisme.

l'étude des équilibres chimiques, VII, 370. — *Foussereau*. Influence de la pression sur la décomposition des chlorures, VII, 25; Décompositions réversibles, VII, 30. — *Gray*. Application de l'électrolyse des sels de cuivre, VII, 209. — *Cornu*. Synchronisation des horloges, VII, 234.

Météorologie. — Physique du globe.

MÉTÉOROLOGIE. — *Chidlowsky*. Méthode pour mesurer l'humidité de l'air, VII, 223. — *Schwedoff*. Hydrodynamique et cyclones, VII, 228. — *Soret*. Paranthélies, VII, 384. — *Palmieri*. Électricité et brouillard, pluies, etc., VII, 589.

PHYSIQUE TERRESTRE. — *Piltschikoff*. Anomalies magnétiques, VII, 437.

PHYSIQUE CÉLESTE. — *Trowbridge* et *Hutchins*. Oxygène dans le Soleil, VII, 547; Carbone dans le Soleil, VII, 547.

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE.

13792 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

DÉCEMBRE 1888.

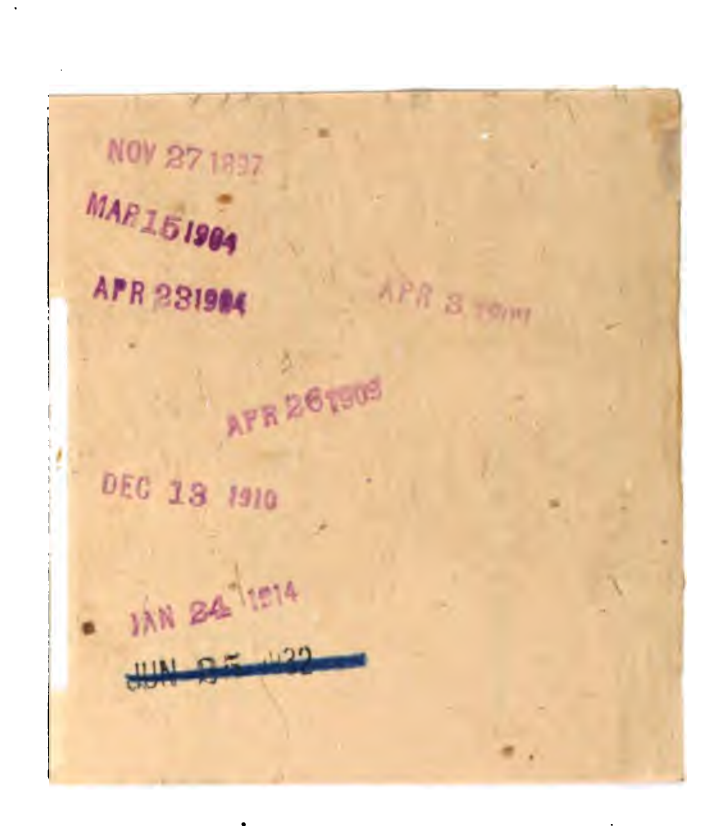
TABLE DES MATIÈRES.

DÉCEMBRE 1888.

(*Voir* la suite à la page 3.)

14199 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.


NOV 27 1897
MAR 15 1904
APR 23 1904
APR 3
APR 26 1909
DEC 13 1910
JAN 24 1914
JUN 05 '32